Série E,
N° d'ordre : 26

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Madame E. LAPP
Agrégée de l'Université
Assistante à l'Institut de Physique

1re THÈSE. — Etude de la chaleur spécifique vraie du Nickel.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

13 DECE 1929

Soutenues le **1929 devant la Commission d'examen**

MM. P. WEISS ..... *Président*
G. FOËX ..... } *Examinateurs.*
L. HACKSPILL..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1929

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548014_0026

Série E,
N° d'ordre : 26

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Madame E. LAPP
Agrégée de l'Université
Assistante à l'Institut de Physique

1re THÈSE. — Etude de la chaleur spécifique vraie du Nickel.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

13 DECE 1929

Soutenues le **1929 devant la Commission d'examen**

MM. P. WEISS ..... *Président*
G. FOËX ..... } *Examinateurs.*
L. HACKSPILL..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1929

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen	P. Th. MULLER,	Professeur de chimie générale et de chimie physique.
Doyen honoraire	E. BATAILLON.	
Professeurs honoraires	H. VILLAT, GIGNOUX et FRÉCHET.	
Professeurs	G. VALIRON	Analyse supérieure.
	E. ESCLANGON	Astronomie.
	P. WEISS	Physique générale.
	H. OLLIVIER	Physique générale.
	E. ROTHÉ	Physique du Globe.
	L. HACKSPILL	Chimie minérale.
	H. GAULT	Chimie organique.
	E. TOPSENT	Zoologie et Anatomie comparée.
	C. HOUARD	Botanique.
	E. TERROINE	Physiologie générale.
	J. DE LAPPARENT	Pétrographie.
	E. CHATTON	Biologie générale.
	R. THIRY	Mécanique.
	G. CERF	Calcul différentiel et intégral.
	G. DUBOIS	Géologie et Paléontologie.
	G. RIBAUD	Physique expérimentale.
	N	Mathématiques générales.
	E. CORNEC	Chimie appliquée.
	F. VLÈS	Physique biologique.
	DE BEAUCHAMP	Biologie générale
	L. BOUNOURE	Zoologie.
	G. FOEX	Physique générale.
	CHERMEZON	Botanique.
	G. REMPP	Physique du Globe.
	R. ROMANN	Chimie appliquée.
Chargés de cours et Maîtres de conférences	G. FRIEDEL	Minéralogie.
	J. LAGARDE	Botanique.
	Ch. STAEHLING	Chimie appliquée.
	LACOSTE	Physique du Globe.
	HUGEL	Chimie du Pétrole.
	H. WEISS	Physico-Chimie du Pétrole.
	MILLOUX	Mathématiques.
	ROUSSEL	Mathématiques générales.
	SOLEILLET	Physique mathématique
Secrétaire	E. BONTEMS	

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MON ONCLE L. GIRAUD, PHARMACIEN

ET A MA TANTE

A MON MARI

Docteur ès Sciences
Chef de travaux, Chargé de cours à la Faculté de Pharmacie
de Strasbourg

A Monsieur Pierre WEISS

Membre de l'Institut

Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg

Très reconnaissant hommage.

ÉTUDE DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE VRAIE DU NICKEL

Par Mme E. LAPP

Agrégée de l'Université, assistante à la Faculté des Sciences
Institut de Physique.

INTRODUCTION

Le présent mémoire a pour objet la mesure et l'étude de la chaleur spécifique vraie du nickel, corps solide ferro-magnétique.

Je vais expliquer brièvement l'intérêt de ces nouvelles mesures.

Les déterminations expérimentales des chaleurs spécifiques faites par les précédents auteurs, ont montré l'existence d'une anomalie des chaleurs spécifiques chez les ferro-magnétiques : la courbe des chaleurs spécifiques vraies présente au Point de Curie une discontinuité.

Cette anomalie des chaleurs spécifiques a été rattachée à des théories qu'il est intéressant de contrôler.

Les expériences de Weiss et Beck (1) en 1908, puis Dumas (2) en 1909 et enfin, Weiss, Piccard et Carrard (3) en 1917, ont montré l'existence de deux termes magnétiques dans la chaleur spécifique d'un corps ferro-magnétique :

(1) P. Weiss et P. N. Beck, *J. de Physique*, 4e série, t. 7, p. 249.
(2) Dumas, *Archives des sciences physiques et naturelles*, 27, pp. 352, 493.
(3) P. Weiss, A. Piccard et A. Carrard, *Archives des sciences physiques et naturelles*, t. 42, p. 378 et t. 43, pp. 22, 113, 199.

1) Le terme magnétique que permet de prévoir la théorie du champ moléculaire de Weiss et dont la grandeur s'accorde, au degré de précision près de ces expériences, avec la grandeur expérimentale de la discontinuité.

2) Un terme qui doit être lui aussi d'origine magnétique, mais dont la signification est inconnue. Ce second terme magnétique sera désigné, dans la suite de cet exposé, sous le nom de « terme inconnu ». M P. Weiss [1], dans une note récente, a calculé ce terme d'origine inconnue à partir de données expérimentales antérieures au présent travail.

J'emprunte à MM. Weiss, Piccard et Carrard la figure schématique (fig. 1) où I représente le terme magnétique dérivant du champ moléculaire, et II le terme magnétique dont le mécanisme est inconnu.

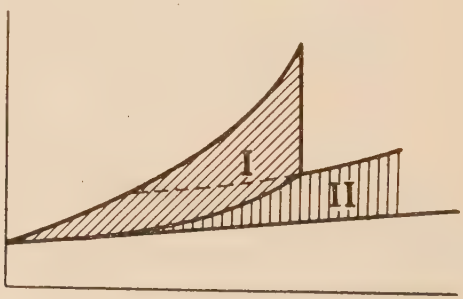


Fig. 1. — Chaleurs spécifiques vraies. Considérations théoriques.

Il ne rentre pas dans le cadre de ce mémoire d'exposer, ni même de résumer les théories qui s'efforcent d'expliquer la répartition de l'énergie interne des corps.

Sous sa forme moderne, je dirai simplement que la loi de Dulong et Petit a pour expression :

$$C_a = \frac{3R}{J} = 5{,}97$$

[1] P. Weiss, *C R*, t. 187, n° 1, 1928.

C_a = chaleur atomique d'un corps quelconque,

R = constante des gaz parfaits,

J = équivalent mécanique de la calorie.

Mais, sous cette forme, la théorie actuelle suppose que l'on a dégagé la chaleur spécifique expérimentale d'un certain nombre d'influences qui altèrent la loi simple et dont on a reconnu l'existence.

Ce sont : 1° *la dégénérescence quantique* : l'expérience montre, en effet, que la valeur 5,97 n'est qu'une valeur limite. Les chaleurs spécifiques décroissent avec la température et tendent vers zéro au zéro absolu.

Debye [1], dans une théorie récente, a donné une expression de la chaleur spécifique qui tient compte de la dégénérescence, et qu'on trouvera dans le Chapitre V de ce travail où elle est utilisée pour le calcul de l'écart quantique entre la valeur théorique et la valeur observée.

2° *L'énergie de dilatation* : entre la chaleur spécifique à pression constante c_p, donnée par l'expérience, et la chaleur spécifique à volume constant c_v, on a la relation connue :

$$c_p - c_v = \frac{T}{J}\frac{\alpha^2}{\delta\gamma},$$

α = coefficient de dilatation cubique,

δ = densité,

γ = module de compressibilité,

T = température absolue,

J = équivalent mécanique = $4{,}184 \times 10^7$ ergs.

3° Un effet qui se traduit, aux températures élevées, par une croissance faible de la chaleur spécifique au delà de la valeur limite prévue par la théorie. J'appellerai ce terme : *terme croissant*.

4° Chez les corps ferro-magnétiques, deux effets magnétiques :

[1] P. Debye, *Annalen der Physik*, (4) 39, p. 789 (1912).

a) le terme correspondant à *l'énergie de désaimantation* calculable par la théorie du champ moléculaire. Je rappelle le résultat de cette théorie : si le champ moléculaire existe seul, dans le cas où aucun champ extérieur n'agit, le terme magnétique correspondant de la chaleur spécifique a pour valeur :

$$c_m = -\frac{n}{2}\frac{d\sigma^2}{dT},$$

n = coefficient du champ moléculaire,

σ = aimantation spécifique.

Les variations de σ, σ^2, $\frac{d\sigma^2}{dT}$ en fonction de la température, sont connues pour le nickel, au-dessus de la température ordinaire, par les travaux de MM. P. Weiss et R. Forrer (1). Au-dessous de la température ordinaire, ces grandeurs ont été calculées au moyen d'observations inédites des précédents auteurs.

b) Le *terme d'origine inconnue*, déjà signalé, qui dépend aussi du magnétisme.

J'ai donc entrepris ce travail dans le but :

1° De mesurer par une méthode directe la chaleur spécifique vraie du nickel pur avec une plus grande précision que celle obtenue jusqu'ici : 1 à 2 o/o environ ;

2° De me procurer les divers termes correctifs de la chaleur spécifique ;

3° De soumettre au contrôle de l'expérience la théorie du champ moléculaire ;

4° De me procurer, aussi exactement que possible, la valeur du terme d'origine inconnue en fonction de la température.

(1) P. Weiss et R. Forrer. « Phénomène magnétocalorique ». *Ann. de Phys. 1926.*

PREMIÈRE PARTIE

Résumé bibliographique.

Avant de décrire la méthode expérimentale que j'ai employée, je vais résumer brièvement les travaux intéressants qui ont été faits jusqu'ici sur la chaleur spécifique des substances ferro-magnétiques et en particulier du nickel.

Pionchon [1] a mesuré les chaleurs spécifiques de différents métaux, en particulier du fer, du nickel et du cobalt.

Ses expériences, fondamentales, ont montré pour la première fois que les chaleurs spécifiques des métaux magnétiques présentent des anomalies.

P. Weiss et P. N. Beck [2] (1908) ont fait des mesures sur le nickel, le fer et la magnétite par la méthode des mélanges. Ils ont mesuré la chaleur spécifique moyenne entre la température ordinaire et des températures croissantes.

De la connaissance des chaleurs spécifiques moyennes, ils ont tiré les chaleurs spécifiques vraies par la méthode graphique des escaliers. Ils trouvent une discontinuité brusque de la chaleur spécifique : $\Delta C_m = 0{,}025$ à une température $\theta = 376^0$.

Ces auteurs ont découvert l'origine magnétique de la discontinuité : la grandeur expérimentale de celle-ci correspond, au degré de précision près de leurs mesures, à la variation de l'énergie magnétique prévue par la théorie du champ moléculaire.

(1) Pionchon, *C. R.*, 102, pp. 675 et 1454 et 103, p. 1122.
(2) P. Weiss et P. N. Beck, *loc. cit*

P. Weiss, A. Piccard et A. Carrard (1) ont fait en 1917 de nouvelles déterminations par la méthode des mélanges mais en perfectionnant l'appareil calorimétrique. Les chaleurs spécifiques vraies sont déduites de la courbe des chaleurs spécifiques moyennes par la méthode des tangentes. La discontinuité correspond aux conditions suivantes :

$$\Delta c = 0{,}0285$$

avec un point de Curie :

$$\Theta = 363^0 + 273^0.$$

W. Sucksmith et Potter (2) ont cherché à comparer, en les étendant à des corps différents, les résultats expérimentaux et les conclusions de la théorie de Weiss. Dans leurs expériences, ils ont mesuré simultanément la chaleur spécifique et l'aimantation de l'échantillon. Les chaleurs spécifiques sont mesurées dans un petit intervalle de température (5°). La méthode donnerait donc une valeur très voisine de la chaleur spécifique vraie.

La méthode expérimentale est celle de Nernst-Eucken : le corps est placé dans le vide dans un four électrique. Une spirale de platine, entourant le corps, sert à l'échauffer de quelques degrés. La température est mesurée au moyen d'un thermomètre à résistance.

Ces auteurs ont étudié des alliages de Heussler et aussi le nickel. Je retiendrai seulement ces dernières expériences. Les résultats expérimentaux diffèrent nettement de ceux des précédents auteurs : la discontinuité des chaleurs spécifiques est seulement 60 o/o de celle trouvée par Weiss et ses collaborateurs. Elle s'étale sur un intervalle de température atteignant 25° (de 360 à 385°).

La méthode, employée par ces auteurs, pour tenir compte

(1) P. Weiss, A. Piccard et A. Carrard, *loc. cit.*

(2) W. Sucksmith et Potter, *Proceedings of the Royal Society of London*, série A, vol. 112, n° A-760, p. 157.

du rayonnement quand la température de la substance est légèrement supérieure à celle du four, ne paraît pas très rigoureuse. La durée de l'échauffement est assez grande (4 à 5 minutes) et la correction de refroidissement prend dès lors une importance plus grande encore.

Rodebush et Michaleck (1) ont mesuré la chaleur spécifique atomique du fer et du nickel seulement aux basses températures. Le montage est analogue à celui qui a été décrit plus haut : le bloc de métal est échauffé par un bobinage, et une feuille de cuivre (chauffée en même temps) permet d'éviter les pertes de chaleur par rayonnement ; aux températures de l'air liquide, le rayonnement, comme je l'ai constaté moi-même, est très faible. Le bain froid entoure l'appareil et la température est connue au moyen d'un thermomètre à oxygène. Les élévations de température du bloc sont de l'ordre de 2 à 2°5. Les basses températures sont obtenues au moyen de l'oxygène pur liquide, de l'air liquide récent, de l'air liquide sous pression réduite, enfin, du gaz carbonique solide.

De leurs expériences ces auteurs déduisent les valeurs de la chaleur atomique à volume constant, et en comparant la courbe obtenue avec la courbe théorique de Debye, ils constatent que l'accord est bon aux températures de l'air liquide ; à la température du gaz carbonique liquide, la courbe expérimentale passe au-dessus de la courbe théorique : l'écart est de l'ordre de grandeur de celui que l'on peut observer dans le cas des métaux alcalins.

En résumé, aucun des auteurs qui ont employé des méthodes nouvelles n'a réussi à apporter plus de précision dans la mesure des chaleurs spécifiques vraies, et aucun n'a réussi, par une mesure directe, à explorer avec certitude la région de variation rapide qui environne le Point de Curie.

(1) Rodebush et Michaleck, *Journal of American Chemical Society*, 47, p. 2117 (1925).

La méthode des mélanges, qui est très sûre, permet de connaître avec toute la précision désirable, la grandeur et la variation de la chaleur spécifique vraie aux températures supérieures au Point de Curie. On possède donc un contrôle très précieux d'une méthode nouvelle quelle qu'elle soit, en constatant que les mesures au delà du Point de Curie donnent des résultats identiques à ceux qui ont été trouvés par la méthode des mélanges.

DEUXIÈME PARTIE

Description de la méthode expérimentale.

Principe. — On communique à un fil de nickel pur, de longueur l et de masse m bien déterminées, placé dans une enceinte à température bien constante et connue, une quantité d'énergie mesurable en faisant traverser le fil pendant un temps t par un courant électrique d'intensité constante (1).

C'est une méthode directe, car on règle la quantité d'énergie fournie de façon à obtenir des élévations de température de 1 à 2^0.

On n'a, il est vrai, que la chaleur spécifique moyenne pour ce petit intervalle de température, mais cette valeur diffère très peu de la chaleur spécifique vraie en raison de la variation généralement lente de la chaleur spécifique. Au Point de Curie, dans la région de la discontinuité, les variations étant très grandes dans un faible intervalle de température, il y a lieu de prendre les précautions que l'on trouvera exposées plus loin.

Cette méthode n'est pas adiabatique car une partie de l'énergie fournie au fil se dissipe par rayonnement : il faudra en tenir compte au moyen d'observations soignées.

(1) Des méthodes électriques de mesure directe des chaleurs spécifiques ont été employées déjà : je citerai en particulier : Nernst, *Annalen der Physik*, 4, 36, p. 395, 1911 ; Perrier, *Arch. des sciences phys. et nat.*, 4, 46 (1918), p. 42 ; Perrier et Roux, *Mémoires de la Société Vaudoise des Sc. nat.*, n° 3, 1923.

Il faudra connaître aussi exactement que possible :

- la masse m gr. du fil en expérience ;
- la température initiale T du fil ;
- la puissance w fournie au fil, en watts ;
- l'élévation de température $\Delta\Theta_c^0$ du fil pendant le temps t secondes que dure l'échauffement ;
- le nombre de degrés perdus par rayonnement pendant ce temps t : soit $\Delta\Theta_r$.

On aura donc : $\Delta\Theta_c + \Delta\Theta_r = \Delta\Theta$ qui représente l'élévation de température du fil que l'on obtiendrait si toute l'énergie fournie servait à échauffer uniquement le fil.

La chaleur spécifique vraie à la température T est donnée par l'expression :

$$c = \frac{1}{J \times m} \quad \frac{w \times t}{\Delta\Theta}$$

La masse du fil, l'intensité du courant et la durée de l'échauffement sont convenablement choisies pour que l'élévation de température ne dépasse pas 2°.

L'exactitude du calcul de la chaleur spécifique exige :

a) que la température du fil soit, à chaque instant, uniforme dans toute la masse de l'éprouvette ;

b) que toutes les calories fournies par le passage du courant et elles seules servent à échauffer le fil.

Il s'ensuit que j'ai dû m'attacher aux réalisations suivantes : 1° un four électrique permettant d'obtenir et de maintenir une température uniforme invariable, pouvant aller jusqu'à 500°, dans un espace assez grand pour que la masse m du fil qui entre en expérience puisse y être logée toute entière.

La condition *(a)* sera ainsi satisfaite avant l'échauffement du fil, et elle le sera encore pendant la mesure, puisque l'échauffement se fait directement et instantanément dans toute la masse par le courant électrique.

L'élévation de température étant obtenue en une dizaine de

secondes, et ne dépassant pas 2°, sa répercussion sur la température du four est négligeable.

2° Une forme du fil qui supprime les perturbations dues à la conduction le long du fil vers le milieu extérieur, et permette à la portion intéressante du fil de présenter une masse m assez grande sous un volume restreint.

Ce fil doit être logé dans l'axe du four en même temps que le couple et les fils de prise de tension qui lui sont liés.

La condition *(b)* sera remplie puisque le fil se trouve toujours, à l'échauffement de la mesure près, à une température égale à celle du four et ne reçoit aucune chaleur du milieu extérieur.

Description du four (fig. 2). — L'armature du four A est formée par un cylindre épais de cuivre rouge. Le fil de chauffe, en nichrome, est enroulé en hélice double et isolé de la carcasse par une mince feuille de mica. Il peut supporter jusqu'à 15 ampères.

Les fils de jonction passent, à la partie inférieure, dans un bouchon isolant B.

Ce four a 20 cm. de hauteur et 2 cm. de diamètre. Il est fermé, à la partie supérieure, par un bouchon mobile B′ que j'ai fabriqué avec un mélange de poudre de kaolin et de silicate de soude. La matière plastique de ce bouchon peut être grossièrement moulée, puis tournée après séchage. On la porte au rouge pour la sécher complètement et la rendre isolante.

Le bobinage de chauffe est protégé extérieurement, par une gaine en laiton à double paroi c, parcourue par un courant d'eau.

Un travail préliminaire, qui a demandé beaucoup de soins et d'essais, a été la répartition des spires le long de la carcasse du four pour obtenir une région de température uniforme assez longue.

L'étude de la répartition des températures dans le four a

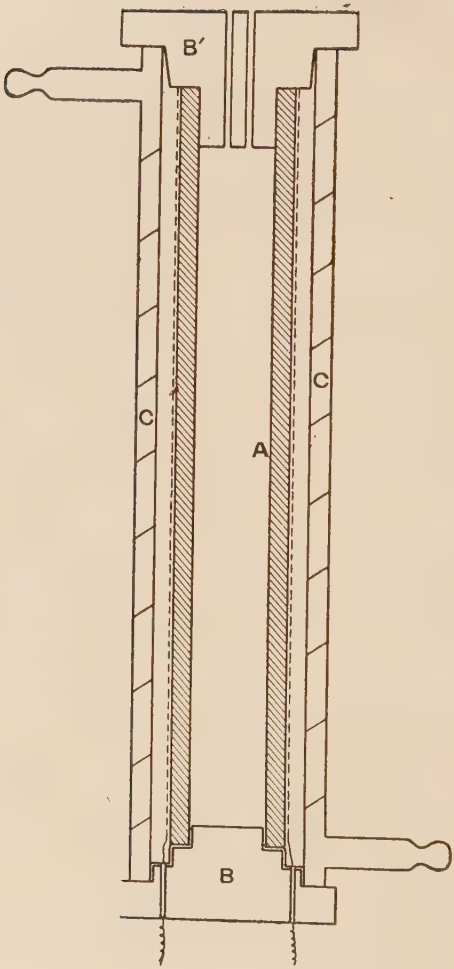


Fig. 2. — Le four.

été faite vers 360°, au moyen d'un couple nichrome-nichrome étalonné et d'un potentiomètre, appareils sur lesquels je reviendrai dans la description du montage.

J'ai obtenu l'uniformité de température, approchée à

moins de 0,5° près, sur une hauteur de 7 cm. dans la région moyenne du four.

En raison de la conductibilité calorifique du fil de nickel lui-même, j'admets que la température de la région intéressante du fil est connue à quelques dixièmes de degré près.

Le fil (1). — Il a 2 mm. de diamètre et peut être considéré comme du nickel pur ; voici sa composition :

Nickel.	99,51 o/o
Cuivre	0,06 »
Fer	0,19 »
Magnésium . . .	0,18 »
Silicium	0,02 »
Carbone	0,04 »

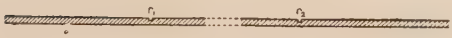


Fig. 3. — Le fil avant son aménagement.

Un échantillon témoin de ce fil ayant 16 cm. 667 de longueur, mesuré au comparateur, pèse 4 g. 712 soit 0 g. 2832 par centimètre. J'ai pris une longueur de fil de 55 cm. environ.

1° Dans la région moyenne, j'ai tracé à la scie 2 traits de repère $r_1 r_2$ qui limitent une portion de fil égale à 16 cm. 174 mesurée au comparateur (fig. 3).

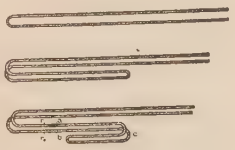


Fig. 4. — Les stades du fil.

Le fil est ensuite contourné pour lui donner sa forme définitive suivant les stades de la figure (4) :

(1) Il a été fabriqué par les établissements Henry Wiggin de Birmingham. Je remercie MM. Wiggin qui ont bien voulu me fournir ce nickel accompagné de l'analyse ci-dessus.

La topographie du four, en températures, a été relevée en déplaçant un couple dans l'axe du four, comme il a été dit plus haut. La température de la boucle inférieure du fil était approximativement de 2° plus basse que celle de la région intéressante. Les pertes de chaleur par conduction le long de la branche descendante sont donc très faibles, et entrent d'ailleurs dans l'ensemble des pertes de chaleur par refroidissement quand le fil est surchauffé de 2°.

3° Trois trous fins et coniques sont ensuite percés dans le fil : les deux premiers aux points a et b distants des traits de repère de 8 à 10 mm. ; le troisième au point c (fig. 4). Les trous a et b servent à l'installation des fils de prise de tension, le trou c à l'installation du couple.

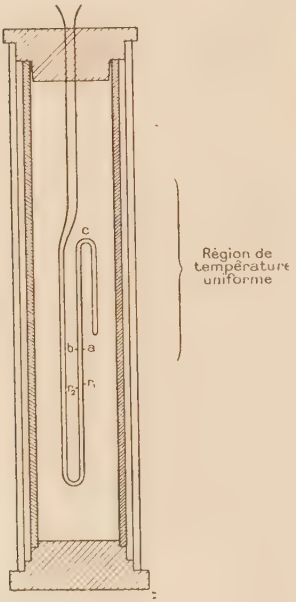


Fig. 5. — Le fil dans le four.

4° Je mesure, au comparateur, les distances $\overline{ar_1}$ et $\overline{br_2}$ du milieu des deux trous aux bords internes des deux traits de scie. La longueur $\overline{ab}$ du fil de nickel qui entre en expérience est donc égale à :

$$\overline{ab} = \overline{r_1 r_2} - \overline{ar_1} - \overline{br_2}.$$

La portion intéressante du fil se trouve, de par la forme du fil : d'une part, ramassée dans la région de température uniforme du four ; d'autre part, protégée contre les pertes de chaleur par conduction, par un long fil de garde (fig. 5).

On installe ensuite les fils de prise de tension qui iront à

la bobine des volts du wattmètre : pour cela, on force dans les trous a et b, des fils de nickel de 2 dixièmes de millimètre de diamètre à l'extrémité de chacun desquels on a soudé une petite boule d'argent (fig. 6).

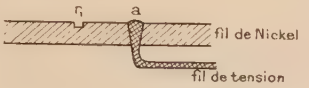


Fig. 6. — Une soudure du fil de tension.

Le fil, ainsi coincé, établit un contact parfait avec le gros fil de nickel. Il remplit exactement le trou. La petite masse d'argent compense l'augmentation locale de résistance du fil produite par le trou.

Si, au cours d'une expérience, la prise de tension a ou b vient à casser, on peut sans recommencer l'installation d'un nouveau fil, percer un trou à la place du précédent, et l'on mesure au comparateur la nouvelle distance $\overline{ar_1}$ afin de connaître exactement la nouvelle longueur ab du fil en expérience.

Il reste à fixer, dans le trou c, l'extrémité du couple nichrome-nichrome qui servira à la mesure des températures et des élévations de température Pour cela, les deux brins du couple sont soudés à l'argent, puis effilés et tirés à force à travers le trou. Ce trou est ainsi rempli par des alliages dont la résistance électrique est voisine de celle du nickel. Une trace d'argent à la soudure compense l'effet des petits espaces vides qui peuvent subsister. Les brins du couple doivent sortir du même côté et tous deux dans un plan normal au fil de nickel.

Cependant, malgré ces précautions, on observe souvent une légère perturbation —, petite force électromotrice parasite, — dont je parlerai ultérieurement pour montrer comment on la supprime.

L'aménagement du fil est terminé. Dans le bouchon de kaolin qui ferme le four, on perce 6 trous : deux gros de 2 1/4 mm. pour le passage des deux branches du fil de nickel et 4 autres petits pour les fils de la tension et ceux du couple (fig. 7).

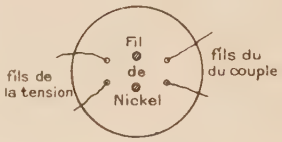


Fig. 7. — Le bouchon.

Des tubes de verre effilés très minces sont glissés sur les fils du couple et de la tension afin de les isoler et de les supporter à l'intérieur du four. On fait passer les divers fils et tubes de verre dans le bouchon. En le faisant plus ou moins glisser dans celui-ci, on règle la position du fil dans le four pour que la partie intéressante *abc* soit entièrement logée dans la région de température uniforme (fig. 5).

On plie le fil de nickel à la sortie du four au niveau du bouchon, pour fixer la position de l'ensemble (fig. 5). Le four est alors équipé.

Les grandeurs à mesurer. Les appareils de mesure.

Dans ce chapitre, je me bornerai à une description du montage (fig. 8), des appareils et de leur fonctionnement, réservant pour le chapitre suivant tout ce qui se rapporte à la précision des mesures.

Les grandeurs que nous devons mesurer apparaissent dans la formule :

$$c = \frac{1}{J.m}\,\frac{w.t}{\Delta\theta}\,.$$

Masse m de fil en expérience. — On la détermine au début des séries de mesures. La masse du fil par centimètre a été

déterminée sur une portion de fil témoin. C'est : 0 g. 2832.

La longueur *ab* du fil qui entre en expérience :

$$ab = r_1 r_2 - a r_1 - b r_2$$
$$= 16 \text{ cm. } 174 - 0 \text{ cm. } 455 - 0 \text{ cm. } 348 = 15 \text{ cm. } 371 \text{ (1)},$$

d'où :

$$m = 0{,}2832 \times 15{,}371 = 4 \text{ g. } 355.$$

Le coefficient $\frac{1}{J.m}$, constant pour toutes les mesures faites avec le même fil est égal à :

$$\frac{1}{4{,}184 \times 10^7 \times 4{,}355} = 0{,}05488.$$

Mesure de la puissance en watts. — J'ai utilisé un wattmètre spécialement construit dans les ateliers de l'Institut afin de mesurer les faibles puissances nécessaires pour élever de 1 ou 2° la température du fil de nickel. Ces puissances ont varié en effet de 0,07 à 0,2 watt.

Ce wattmètre dont la forme est classique, présente une « bobine des volts » mobile dans le champ fixe d'une « bobine des ampères ».

Bobines des ampères. — Elle est parcourue, toujours dans le même sens, par le courant de chauffe du fil de nickel (fig. 8), fourni par trois accumulateurs de 4 volts en parallèle ; ce courant, réglable au moyen des rhéostats R_a et r_a, varie de 2 à 12 ampères suivant la température à laquelle se fait la mesure. Un inverseur δ_a permet de faire débiter ce courant : soit dans une résistance choisie spécialement égale à celle du fil (ceci, quelques minutes avant le début de la mesure pour que la constance du courant de chauffe s'éta-

(1) Voir pages 9 et 10 la méthode employée pour faire cette mesure.

blisse), soit dans le fil lui-même pour la production de l'élévation de température.

Dans le circuit de chauffe du fil de nickel sont placés en

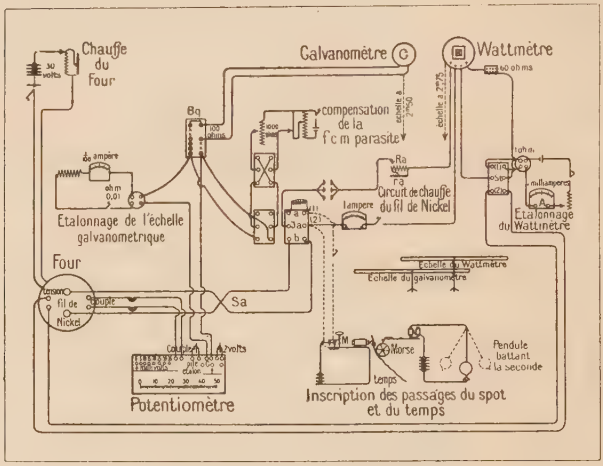


Fig. 8. — Ensemble du montage servant à la mesure de la chaleur spécifique vraie.

outre, un ampèremètre Siemens et Halske pour la mesure de l'intensité I_a qui alimente le fil, et un inverseur S_a qui permet de changer le sens du courant dans le fil de nickel seul.

Bobine des volts. — Elle peut recevoir successivement grâce à l'inverseur S_t :

1° La tension étalon *i* millivolts prise aux bornes d'un ohm étalon traversé par le courant réglable *i* milliampères, mesuré sur le milliampèremètre A.

2° La tension prise sur le fil de nickel aux extrémités *a*, *b* de la région intéressante du fil.

Etalonnage du wattmètre. — Les déviations sont repérées sur une échelle placée à 2 m. 75. Une résistance réglable

(60 ohms environ) est placée sur le circuit des volts : elle permet de faire varier la sensibilité de l'appareil de manière à obtenir, dans tous les cas, une déviation du spot de 20 à 25 cm. à partir de la position d'équilibre.

Le wattmètre doit être étalonné souvent, car le cadre mobile étant assez lourd, le fil de torsion présente des résidus, faibles d'ailleurs, mais gênants. L'appareil est, en outre, sensible à l'action des champs magnétiques extérieurs nombreux dans les laboratoires voisins. C'est pourquoi, j'ai étalonné le wattmètre à chaque mesure de chaleur spécifique : l'appareil, parcouru par le courant de chauffe du fil, reçoit d'abord la tension prise sur le fil ; ensuite dans le même sens, et sans que le cadre ait le temps de revenir dans sa position d'équilibre, on applique la tension prise sur l'ohm étalon. On s'arrange, par un réglage préalable, pour que les déviations du wattmètre soient les mêmes à quelques millimètres près. On inverse ensuite le courant dans la bobine des volts, on répète les mesures et on prend la moyenne. Toutes les causes d'erreur provenant des résidus de torsion et des champs parasites sont ainsi écartées.

Au cours d'une mesure de puissance, on place donc l'inverseur S_t successivement dans les positions suivantes :

1° Position 1 :

Dans la bobine des ampères : I ampères

Dans la bobine des volts : i millivolts

d'où : watts $= \frac{I \times i}{10^3}$ correspondant à une déviation α cm.

2° En position 2 :

Dans la bobine des ampères : I ampères

Dans la bobine des volts : x millivolts (c'est à-dire tension prise sur le fil),

d'où w : watts à mesurer correspondant à la déviation : β cm.

$$w = \frac{I \cdot i}{\alpha} \times \beta \times 10^{-3} \text{ watts.}$$

Mesure des températures et des élévations de température. Couple et potentiomètre. — Le couple utilisé (nichrome-nichrome BTE-CTE d'Imphy) produit des forces électromotrices thermo-électriques qui sont équilibrées par un potentiomètre construit dans les ateliers de l'Institut, sur les plans de M. R. Forrer : 1 cm. de déplacement du curseur sur la graduation correspond à une différence de potentiel de 1/10^e de millivolt. Un galvanomètre sensible G à cadre mobile permet de réaliser le réglage d'équilibre du montage potentiométrique et de mesurer les écarts à partir de l'équilibre : les déviations sont lues sur une échelle placée à 2 m. 75.

Une mesure préliminaire importante a été la graduation du couple ; entre 0 et 500°, cette graduation a été faite par comparaison avec un couple argent-constantan dont les caractéristiques étaient connues, et que j'ai contrôlé au moyen de trois points fixes : glace fondante, eau bouillante et zinc à la température de solidification.

Au-dessous de 0°, le couple a été étalonné au moyen des températures d'ébullition de l'oxygène liquide et de sublimation du gaz carbonique sous pressions réduites.

Je n'insiste pas ici sur la technique détaillée de ces graduations, je la décrirai dans le chapitre de la précision des mesures.

Les nombres ainsi obtenus m'ont permis de construire la courbe de graduation du couple, c'est-à-dire la courbe des températures T en fonction des forces électromotrices exprimées en millivolts, e (fig. 9).

A partir de la courbe de graduation, j'ai ensuite construit la courbe des pentes c'est-à-dire des valeurs $\frac{dT}{de}$ en fonction de la température (fig. 10).

C'est en effet la grandeur $\frac{dT}{de}$ qui intervient directement dans le calcul de l'élévation de température $\Delta\Theta_c$ du fil.

A chaque mesure de chaleur spécifique on étalonne le

galvanomètre c'est-à-dire que l'on détermine, en fractions de millivolts, le déplacement du spot de 1 cm. sur l'échelle. Pour cela, quand l'équilibre est réalisé sur le potentiomètre,

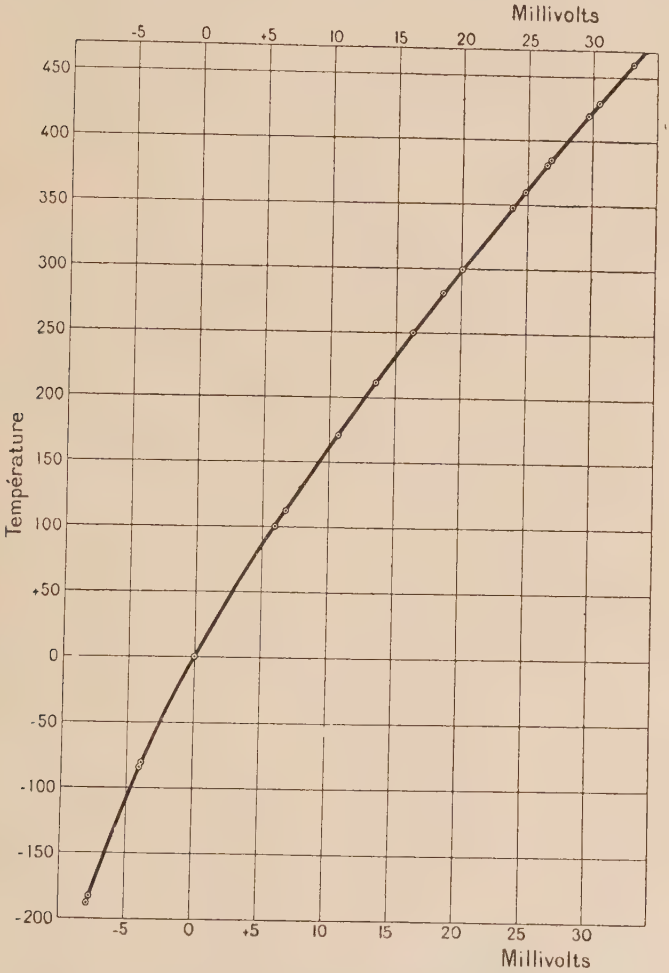


Fig. 9. — Courbe de graduation du couple BTE — CTE d'Imphy.

c'est-à-dire quand la force électromotrice du couple est exactement compensée et que la température du fil reste con-

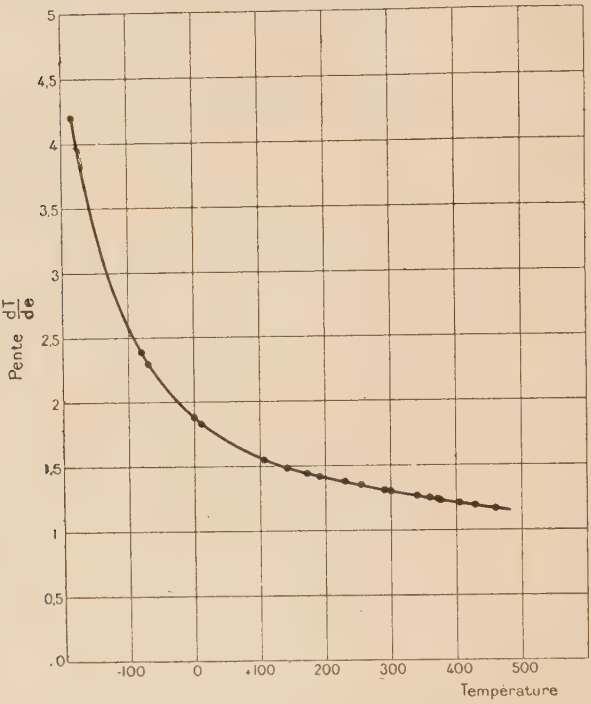


Fig. 10. — Les pentes $\frac{dT}{de}$ de la courbe de graduation du couple.

stante, on ajoute à cette tension, une tension de $\frac{1}{10}$ de millivolt, prise aux bornes de $\frac{1}{100}$ d'ohm parcouru par $\frac{1}{100}$ d'ampère (circuit sur la fig. 8).

Le galvanomètre, qui était au zéro, dévie : on lit sur l'échelle la déviation du spot correspondante. Le galvanomètre doit être fermé sur sa résistance critique ; or la résistance des brins du couple qui passent dans le four varie avec la température. Il faut donc faire varier la résistance exté-

rieure Bq : on règle celle-ci de telle manière que la déviation d'étalonnage du galvanomètre conserve une valeur voisine de 20 cm. de l'échelle pour un accroissement de la tension de 1/10e de millivolt. Dans ces conditions, le galvanomètre reste toujours sur sa résistance critique.

Mesure de l'élévation de température $\Delta\Theta$.

$$\Delta\Theta = \underbrace{\Delta\Theta_c}_{\text{élévation réelle de température du fil}} + \underbrace{\Delta\Theta_r}_{\text{chaleur perdue par rayonnement}}$$

Mesure de $\Delta\Theta_c$. — Quand on lance dans le fil le courant de chauffe, on ne touche pas au curseur du potentiomètre : le spot se met en mouvement et on peut suivre, pendant le temps t que dure l'échauffement, sa marche sur l'échelle du galvanomètre.

Le nombre de centimètres parcourus par le spot, multiplié par la valeur de 1 cm. de l'échelle en fraction de millivolt, donne la grandeur de la surtension due au couple thermo-électrique correspondant à l'élévation de température du fil : $\Delta\Theta_c$.

En étalonnant l'échelle galvanométrique en millivolts, à chaque mesure, on évite les causes d'erreur provenant d'un contact imparfait au curseur ou de faibles inégalités de résistance dans le fil du potentiomètre.

Mesure du rayonnement. — J'ai utilisé la méthode suivante : je construis, en fonction du temps, la courbe d'échauffement puis la courbe de refroidissement du fil. J'ai ainsi le moyen d'évaluer quelle eût été l'élévation de température du fil s'il n'y avait pas eu de rayonnement.

Le principe de la correction est le suivant : la courbe de refroidissement est une courbe exponentielle de la forme : Ke^{-ht}. Elle fournit les vitesses de refroidissement dans les

régions correspondantes de la courbe d'échauffement ; elle permet le calcul de toutes les corrections partielles de rayonnement entre l'instant o et l'instant t.

Le calcul du rayonnement total est donc lié étroitement à l'enregistrement du temps. Le détail de ce calcul viendra quand je décrirai, au moyen d'un exemple précis, la marche d'une expérience.

Pour obtenir les courbes d'échauffement et de refroidissement, j'ai utilisé un dispositif qui permet d'enregistrer : d'une part automatiquement les secondes, et d'autre part à volonté au moyen d'un manipulateur M mû à la main, les passages du spot sur les divisions successives de l'échelle galvanométrique.

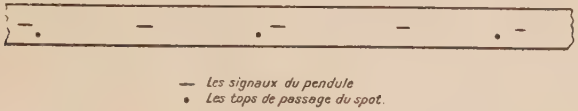
Compteur automatique du temps (fig. 8). — On utilise un enregistreur Morse tournant à grande vitesse. Sur la bande de papier s'inscrivent les signaux d'une pendule battant exactement la seconde.

Système permettant d'inscrire le passage du spot aux différentes divisions de l'échelle. — L'armature d'un petit électro-aimant de sonnerie alimenté par un circuit distinct, porte un crayon qui trace un point sur la bande à chaque coup frappé sur le manipulateur M. Le tracé de la courbe permet de corriger de petits écarts dus aux influences personnelles mais le début et la fin de l'échauffement doivent en être entièrement à l'abri : pour cela, on les enregistre automatiquement.

On a connecté dans un circuit dérivé, les bornes 1, 2 de l'inverseur $\mathfrak{I}_a$ aux bornes du manipulateur ; quand le courant, destiné à l'échauffement du fil, passe dans la résistance équivalente immédiatement avant la mesure (position a) le circuit du manipulateur est fermé et le crayon trace sur la bande un trait continu.

Quand on lance le courant dans le fil, on amène brusque-

ment l'inverseur $\mathfrak{I}_a$ en position b et, automatiquement, le circuit du manipulateur s'ouvre. Le trait s'interrompt : la fin du trait indique donc sur la bande l'instant zéro. L'opérateur doit, à partir de ce moment, inscrire lui même les passages du spot à chaque centimètre de l'échelle au moyen du manipulateur M. On voit un fragment de cette inscription sur la figure 11.



— Les signaux du pendule
• Les tops de passage du spot.

Fig. 11. — Fragment d'inscription du temps.

A la fin de l'échauffement, quand le spot a parcouru une vingtaine de centimètres de l'échelle, on ramène brusquement $\mathfrak{I}_a$ en position a et le crayon inscrit à nouveau un trait continu dont le début marque exactement l'instant t, fin de l'échauffement du fil. Puis, le circuit dérivé est coupé, et l'opérateur inscrit, pendant le refroidissement, les passages du spot qui revient lentement à sa position initiale.

Compensation d'une force électromotrice parasite sur le couple. — Des expériences préliminaires, faites sur un nickel impur, avaient décelé l'existence d'une petite force électromotrice parasite, de l'ordre de quelques centièmes de millivolt, qui s'installe quand on lance le courant dans le fil et disparaît quand on le coupe.

Je l'ai attribuée à l'obliquité des fils du couple par rapport à la section droite du fil, obliquité qui équivaut à une petite prise de tension. Cette force électromotrice se traduisait, au début des courbes de chauffe et de refroidissement, par des irrégularités de sens inverses correspondant à deux sauts du spot.

J'ai réussi à éliminer ces perturbations très gênantes en

les compensant par une force électromotrice auxiliaire, prélevée sur un montage potentiométrique particulier. Une résistance de 1000 ohms permet de régler une tension prise entre deux points d'un gros fil parcouru par un faible courant. On peut changer, à son gré, le sens de cette tension au moyen d'un inverseur. Un interrupteur spécial, lié rigidement à l'inverseur I, permet d'appliquer cette petite force électromotrice compensatrice au moment même où le cou-

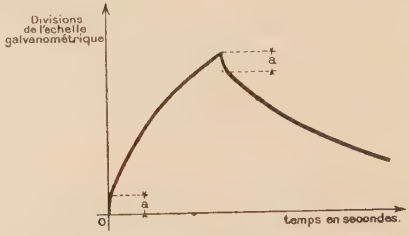


Fig. 12.— Une courbe mal compensée.

rant de chauffe est lancé ou coupé dans le fil de nickel (fig. 8). Le réglage de cette force électromotrice est assez délicat et prend toujours un temps assez long : s'il n'est pas correctement effectué, des altérations apparaissent aussitôt sur les courbes, notamment en *a* sur la courbe de refroidissement (fig. 12) dont la logarithmique doit être exactement rectiligne à partir du premier point : une courbe dont la logarithmique est altérée doit être rejetée.

Marche d'une expérience. — Les opérations successives que comporte une mesure de chaleur spécifique sont exposées en détail comme il suit :

1° On règle le courant d'alimentation du four de façon à obtenir la température T à laquelle on veut faire la détermination de la chaleur spécifique. Il faut une heure environ pour que l'équilibre de température soit établi. On suit la variation de température, au moyen du potentiomètre, et

lorsqu'on constate que T reste constant, on note la division du potentiomètre.

2° On met l'inverseur $\mathfrak{I}_a$ en position a : le courant destiné à échauffer le fil débite dans la résistance équivalente. Nous verrons, dans le chapitre de la précision des mesures, qu'à chaque température il y a une valeur optima du courant de chauffe pour laquelle l'échauffement du fil n'est ni trop lent ni trop rapide.

3° On règle la compensation de la force électromotrice parasite par plusieurs essais de chauffe préliminaire, jusqu'à obtenir, quand on lance le courant de chauffe, un départ parfaitement net du spot du galvanomètre, sans à-coup. Ces essais demandent beaucoup de soin, et sont longs car il faut, entre chaque essai, laisser le spot revenir à sa position d'équilibre, autrement dit, laisser le fil de nickel reprendre la température du four.

Ces réglages préliminaires étant terminés, l'inverseur $\mathfrak{I}_a$ est ramené en a sur la résistance équivalente ; on attend quelques minutes pour être sûr que la température du fil est invariable.

4° On étalonne l'échelle galvanométrique et l'on s'assure, en même temps, que le galvanomètre est bien fermé sur sa résistance critique.

5° On met en marche le système compteur de temps ; on note, avec grand soin, la position du spot sur l'échelle du galvanomètre. L'opérateur place une main sur le manipulateur M l'autre main sur l'inverseur $\mathfrak{I}_a$ et fixe des yeux le spot du galvanomètre.

6° L'opérateur lance le courant de chauffe dans le fil en ramenant brusquement l'inverseur $\mathfrak{I}_a$ en b puis il frappe sur le manipulateur à chaque passage du spot devant les divisions qu'il énonce à haute voix. Un aide inscrit les nombres sur la feuille d'expérience et, de place en place, des indications sur la bande de papier du chronographe pour permettre le dépouillement de l'inscription.

Quand le spot a parcouru une vingtaine de centimètres de l'échelle, qui correspondent à une élévation de température de 1 à 2 degrés (suivant la température à laquelle on opère), le courant de chauffe du fil est coupé. Le spot s'arrête, puis repart plus lentement en sens inverse. Quand on bascule l'inverseur $\mathcal{I}_a$ pour couper le courant de chauffe le manipulateur est mis en court-circuit et l'on a vu plus haut que le crayon du chronographe trace un trait continu dont le commencement marque la fin de l'opération de chauffe. Un interrupteur *i* (fig. 8) permet alors de libérer le manipulateur qui fonctionne de nouveau à la main pendant l'observation du refroidissement. On suit le spot sur l'échelle pendant au moins la moitié de son déplacement lors du retour à la position initiale, pour avoir un nombre suffisant de points et bien connaître la courbe de refroidissement.

7° L'opérateur laisse de côté l'observation du spot, devenue inutile, et s'occupe de mesurer la puissance fournie au fil.

Pour cela, il lance de nouveau le courant de chauffe dans le fil et lit les déviations du wattmètre avec les précautions sus-indiquées.

Ces diverses lectures doivent être faites avec soin, mais aussi avec rapidité afin que, pendant ce temps, l'échauffement du fil reste dans les limites prévues : 1 à 2 degrés.

Construction de la courbe de chauffe et de refroidissement. Calcul de C. — J'ai construit les courbes sur papier millimétrique (fig. 13 page 44). — J'ai porté en ordonnées les divisions de l'échelle galvanométrique auxquelles correspondent les températures, et en abcisses les temps correspondants, qui sont déterminés comme il sera expliqué plus loin. La courbe d'échauffement est parfaitement régulière. La courbe de refroidissement est une exponentielle simple : les logarithmes des ordonnées, en fonction du temps, s'alignent sur une excellente droite dont la pente est égale à 13,01 dans l'exemple choisi (mesure faite à 355°).

Calcul des corrections de rayonnement. — J'utilise la méthode des escaliers. Je prends, sur les deux courbes de chauffe et de refroidissement, des régions a, b, c, qui correspondent chacune à 1 cm. de déplacement du spot (0°06 environ) (fig. 13, tableau 1).

Soit la région a : la pente de la courbe de refroidissement $\frac{1}{\Delta t_2}$ représente la vitesse de refroidissement pendant l'intervalle Δt_1 correspondant de l'échauffement. L'élément de correction correspondant à cette portion de courbe est donc :

$$d\Theta_2 = \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}$$

exprimé en centimètres de l'échelle galvanométrique et ainsi de suite.

Il n'est pas possible de poursuivre très loin l'enregistrement du refroidissement à cause du chronographe ; ce n'est pas non plus nécessaire : si la courbe est bien connue on peut en construire la logarithmique qui est une excellente droite. D'après la pente de cette droite, il est facile de calculer quelle doit être la correction de refroidissement qui correspond à un temps quelconque. Tous les intervalles Δt_2 sont ainsi calculables.

Pour la région j par exemple :

$$\Delta t_2 = 13{,}01\ (\log 9 - \log 8) \times 10^2 = 65{,}65$$

et

$$d\Theta_j = \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} = \frac{10{,}6}{65{,}65} = 0{,}162,$$

la correction totale de refroidissement est :

$$\Delta\Theta_r = \Sigma d\Theta_r = 3{,}491.$$

De nombreux essais effectués avec un fil de nickel impur m'ont permis d'acquérir l'habileté expérimentale nécessaire pour entreprendre des mesures définitives avec le nickel pur de Mond.

TABL

Observations

Indication du couple : 24,36 millivolts d'où T initial = 354,35 degrés centés.

Déviation du galvanomètre pour $\frac{1}{10}$ millivolt : 20,65 cm de l'échelle.

Lectures faites pendant la chauffe et le refroidissement sur l'échelle galvanométrique, en fonction du temps :

Chauffe		Refroidissement	
centimètres	secondes	centimètres	secondes
39	— 0,4	22	44
37	+ 3,2	23	50,9
35	6,8	24	58,4
33	10,85	25	65,8
31	15,2	26	74
29	19,4	27	82,6
27	23,8	28	93
25	28,6	29	104
23	33,4	30	116
21	38,8	31	
		32	

Lectures faites sur l'échelle du wattmètre :

Mesure de la puissance fournie au fil : { Intensité du courant de chauffe du fil I = 2,55 ampères ; déviations du wattmètre { courant direct 13,95 ; courant inversé 13,95 } } β = 13,95

Etalonnage du wattmètre : { Tension d'étalonnage $e = i = 0{,}040$ volt ; déviations du wattmètre { courant direct 16,21 ; courant inversé 16,15 } } α = 16,18

Calculs et résultats

ctions de refroidissement : pente de la logarithmique : 13,01

Régions		Régions	
i	1,4 : 2,75 = 0,51 cm	*j*	0,162 cm
b	1,3 : 3,3 = 0,395	*k*	0,14
c	0,325	*l*	0,12
d	0,31	*m*	0,098
e	0,303	*n*	0,079
f	0,282	*o*	0,054
g	0,220	*p*	0,04
h	0,213	*q* + *r*	0,07
i	0,17		

ction totale de refroidissement : 3 cm 491

tion de température :

$$\Delta\theta = \Delta\theta_c + \Delta\theta_r = 18 + 3{,}491 = 21 \text{ cm } 491$$

$$\frac{d\Gamma}{de} = 1{,}251 \text{ d'où } \Delta\theta = \frac{1{,}251 \times 21{,}491}{20{,}65} = 1{,}305 \text{ degrés}$$

gie fournie au fil :

$$w = \frac{Ie}{\alpha} \times \beta \times = 87{,}7 \times 10^{-3} \text{ watts}$$

os de chauffe $38''8 + 0''4 = 39''2$

ur de la chaleur spécifique vraie :

$$c = \frac{0{,}5488 \times 87{,}7 \times 10^{-3} \times 39{,}2}{1{,}305} = 0{,}1445$$

$$\text{à } 354°35 + \frac{1{,}3}{2} = 355{,}0 \text{ degrés}$$

Depouillement des inscriptions du chronographe. Détail d'une mesure. — On repère exactement les signaux tracés au crayon sur la bande Morse (fig. 11) en interpolant entre deux signaux consécutifs du pendule. La précision obtenue est très grande. On trouvera dans le tableau I le détail complet d'une expérience faite à 355° tel qu'il était consigné sur le registre d'expérience après dépouillement de la bande du chronographe.

Correction de la courbe de chauffe : droite de chauffe. — Les corrections de refroidissement étant connues, pour chaque portion de la courbe de chauffe, il est possible de corriger cette courbe point par point du rayonnement. Je construis ainsi la courbe d'échauffement que j'aurais observée si le fil s'était échauffé adiabatiquement.

Au point t_2 par exemple, le spot a parcouru 2 cm. :

$$d\Theta_{q+r} = 0{,}07 \qquad \text{(tableau I, fig. 13).}$$

Le point t'_2 de la courbe, corrigé du refroidissement, a donc pour ordonnée : 2,07. Au point t_3 de la courbe brute correspond de même le point corrigé t'_3 d'ordonnée :

$$3 + d\Theta_{q+r} + d\Theta_p = 3 + 0{,}07 + 0{,}04 = 3{,}11$$

et ainsi de suite.

Si la méthode est sûre et précise, tous les points corrigés doivent être sur une droite tangente à la courbe brute à l'origine. C'est ce qu'on peut voir sur la figure 13 : les points corrigés du rayonnement se placent tous sur une bonne droite tangente à la courbe de chauffe à son point de départ.

Ce résultat est fort intéressant, car même avant d'avoir fait aucun calcul de précision sur les grandeurs mesurées, cette vérification graphique fait apparaître déjà nettement la qualité de la méthode employée.

Pour chaque mesure de chaleur spécifique, j'ai corrigé de cette manière la courbe de chauffe expérimentale. Les points obtenus, dans tous les cas, sont toujours très sensiblement en ligne droite et l'écart que j'ai observé au sommet de la droite où les erreurs partielles s'additionnent, n'atteint qu'une fois 1,3 o/o (mesure faite à 303°).

TROISIÈME PARTIE

Précision des mesures.

Il ne suffit pas que la méthode expérimentale puisse fournir la chaleur spécifique vraie du nickel, il faut que la précision des mesures soit supérieure à celle qui avait été obtenue précédemment au moyen de la méthode des mélanges.

Mesures des températures. — Elle comporte deux aspects différents : il faut connaître exactement la température des mesures de chaleur spécifique ; il faut aussi déterminer avec une précision aussi grande que possible la pente de la courbe de graduation du couple. Nous verrons plus loin l'importance de cette dernière grandeur, comment elle a été mesurée, et avec quelle précision.

Le couple nichrome BTE-CTE d'Imphy qui a servi dans toutes les expériences à la mesure des températures et élévations de température, a été gradué par comparaison avec un couple thermo-électrique argent-constantan étalonné par la Reichsanstalt. Pour faire cette comparaison, les soudures chaudes des deux couples ont été croisées l'une dans l'autre de façon à se trouver toutes deux sensiblement au même point. Je les ai ensuite placées dans le four dans la région de température uniforme. En faisant varier le courant de chauffe du four, j'ai réalisé des températures croissant entre 0 et 500°. Un dispositif à inverseur permettait de relier au potentiomètre soit le couple d'Imphy, soit le couple argent-constantan. J'ai noté, à chaque température, les forces électromotrices thermo-électriques des deux couples. Le tableau

d'étalonnage du couple argent-constantan donnait la valeur exacte de la température : 15 points ont été relevés entre 0 et 460°.

Le tableau 2 donne les différences de potentiel aux bornes du couple en millivolts en fonction de la température en degrés centésimaux.

TABLEAU 2

Degrés centésimaux	Millivolts	Degrés centésimaux	Millivolts
0	0	299,6	20
100	5,9	347,9	23,82
112,3	6,7	360,1	24,8
171	10,67	381,2	26,5
211,3	13,5	384,9	26,8
250	16,29	429	30,50
281,3	18,6	460	33,15

Plusieurs points fixes, à différentes températures, ont été utilisés pour contrôler la graduation du couple entre 0 et 500°. Ce sont : la température de la glace fondante, de l'eau bouillante, et de solidification du zinc pur (Voir tableau 3).

Ces températures sont connues à $\frac{1}{10}$ de degré près.

La précision du potentiomètre est de beaucoup supérieure : on peut en effet apprécier la position du spot à $\frac{1}{10}$ de millimètre près, grandeur qui correspond à $\frac{1}{2 \times 10^4}$ millivolt. A la température de 350°, la force électro-motrice thermo-électrique du couple est environ de 25 millivolts que l'on mesure ainsi à $\frac{1}{5 \times 10^5}$ près. Un degré centésimal cor-

respond environ à un déplacement du spot de 15 cm. sur l'échelle. On pourrait donc apprécier $\frac{1}{1500}$ de degré. L'erreur commise sur les indications du potentiomètre est donc toujours négligeable.

Aux basses températures, j'ai utilisé, pour graduer le couple, des points fixes qui sont les températures d'évaporation de l'oxygène liquide et de la neige carbonique sous pressions réduites. L'air liquide, obtenu industriellement, est uniquement formé d'oxygène liquide au bout d'un certain temps d'évaporation. La lecture de la pression barométrique actuelle a été faite au baromètre de Fortin à $\frac{1}{10}$ de millimètre près. La sous-pression, effectuée au moyen d'une trompe à eau de grand débit, a été mesurée avec un manomètre a mercure. Les variations de pression pendant le fonctionnement de la trompe n'ont pas permis de faire les mesures de la sous-pression à mieux que 1 mm. de mercure ce qui d'ailleurs est suffisant. La précision des mesures de pression est donc d'au moins $\frac{1}{500}$. Exemple :

Pression en mm.	θ° K.
748	89,942
518	86,604

Pour calculer la température d'ébullition, dans le cas de l'oxygène liquide, j'ai appliqué la formule :

$$\Theta = \frac{369{,}83}{6{,}8946 - \log p_{mm}} .$$

(Voir *Tables annuelles des Constantes* de Marie, pp. 290-292, vol. IV, 1re partie).

D'après cette formule, une erreur de 1 mm. sur la pression entraîne une incertitude de $0^{0}05$ sur la température. Cette erreur est négligeable. Il en est de même dans le cas de la neige carbonique.

Le tableau 3 donne la température des points fixes et la tension correspondante prise sur le couple. La courbe de graduation du couple est représentée dans la figure (9). Les points fixes n'étant pas très rapprochés, on doit admettre que, dans l'ensemble, les températures comprises entre — 180 et 0^{0} centésimaux sont connues à un demi-degré près. La précision est sans doute meilleure, mais celle-ci suffit pour la détermination de la température des expériences.

Tableau 3

	Températures en degrés centésimaux	Millivolts
Oxygène liquide	— 188,26	— 7,856
	— 183,03	— 7,731
CO^{2} neige	— 84,45	— 4,06
	— 80,94	— 3,92
Eau	0	0
	+ 100	+ 5,9
Zinc pur	+ 419,5	+ 29,66

Je viens de montrer avec quelle précision est connue la température absolue à laquelle est faite une mesure de chaleur spécifique.

Je vais, maintenant, déterminer la précision avec laquelle

est connu chacun des termes qui rentrent dans l'expression de la chaleur spécifique :

$$c = \frac{1}{J.m} \times \frac{wt}{\Delta\theta}.$$

Voici les grandeurs mesurées avec la précision obtenue :

Masse m du fil en expérience ; elle se déduit de la mesure de la distance des deux trous où sont fixés les deux fils de la prise de tension.

Distance des deux traits de repère : 16,174 cm. $\pm$ 0,002 cm.

Distance à chaque trou $\begin{cases} 0{,}455 \text{ cm.} \pm 0{,}002 \\ 0{,}348 \text{ cm.} \pm 0{,}002 \end{cases}$

Distance des centres des trous : 15,371 cm., c'est-à-dire longueur du fil en expérience.

L'erreur commise dans cette mesure est donc :

$$\frac{6}{15\,000} \text{ ou environ } \frac{1}{2\,500}.$$

Un fil témoin de 16 cm. 667 de longueur a pesé 4 g. 712. Les erreurs sont respectivement : $\frac{2}{16\,000}$ sur la longueur, et $\frac{1}{4\,000}$ sur le poids.

La masse du fil en expérience prise entre les soudures est donc : M = 4 g. 355 à $\frac{1}{1\,300}$ près.

On a pris pour J, équivalent mécanique de la calorie, la valeur 4,184 connue à $\frac{1}{4\,000}$ près. La constante $\frac{1}{JM}$ pour le fil considéré est donc : $\frac{1}{JM} = \frac{1}{4{,}184 \times 4{,}355} = 0{,}05488$ à $\frac{1}{1\,000}$ près.

Mesure des watts. — Elle a été faite directement au wattmètre suivant la méthode décrite dans le chapitre I^er^. Je rappelle, en ce qui concerne la précision, que le courant I

ampères qui passe dans le fil de nickel pour l'échauffer, traverse le bobinage à gros fil du wattmètre toujours dans le même sens. La tension, prise sur le fil, est appliquée au cadre mobile à fil très fin du wattmètre. On mesure les rotations de ce cadre sur une échelle placée à 2 m. 75 et on prend la moyenne des déviations à droite et à gauche de la position d'équilibre en inversant le courant dans le cadre. On élimine ainsi les asymétries de l'appareil. Les différences sont faibles : environ un demi-centimètre pour 20 cm. de déviation de part et d'autre.

La sensibilité du wattmètre est réglable au moyen d'une résistance placée dans le circuit de la tension. On règle la sensibilité pour obtenir des déplacements du spot d'environ 20 cm. lus à 0 mm. 1 près. La précision est donc $\frac{1}{2000}$.

L'étalonnage du wattmètre se fait, à chaque opération, en remplaçant la tension prise sur le fil par une tension prise aux bornes d'un ohm étalon parcouru par un courant connu : i milliampères. On règle ce courant pour que la déviation d'étalonnage du wattmètre soit sensiblement la même que la déviation d'une mesure. On élimine ainsi les erreurs que pourrait introduire une sensibilité du wattmètre variable avec la déviation. Le courant de chauffe du fil et le faible courant d'étalonnage du wattmètre sont mesurés au moyen d'ampèremètres de précision Siemens. Ces courants sont respectivement de 3 à 9 ampères mesurés à 0,01 amp. près, et de 20 à 40 milliampères mesurés à 0,05 m.-amp. près.

D'après la formule déjà citée dans le précédent chapitre :

$$W^{\text{watts}}_{\text{puissance fournie au fil}} = \frac{Ii}{\alpha} \times \beta \times 10^{-3}.$$

I courant de chauffe du fil en ampères.

i tension d'étalonnage, en millivolts.

α déviation d'étalonnage.

β déviation de mesure.

TABLEAU 4

Températures en degrés centésimaux	— 78°	+ 256°4	+ 460°
Wattmètre Déviation de mesure β { bobine des ampères Ia bobine des volts $x^{mill.}$	41,89 cm	12,13 cm	13,95 cm
Déviation d'étalonnage α { bobine des ampères Ia bobine des volts $i^{mill.}$	41,9 cm	12,96 cm	14,12 cm
Intensité du courant de chauffe I ampères	9,15 amp.	3,03 amp.	2,52 amp.
Tension d'étalonnage i millivolts	21,6 milliv.	31,25 milliv.	40 milliv.
Puissance en watts fournie au fil de nickel	0,197 watts	0,0884 watts	0,0996 watts

On trouvera, dans le tableau 4, le détail de 3 mesures de puissance faites à 3 températures différentes.

L'erreur relative commise sur la mesure des watts est d'après la formule :

$$W = \frac{Ii}{\alpha} \times \beta \times 10^{-3},$$

égale à :

$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta i}{i} + \frac{\Delta \alpha}{\alpha} + \frac{\Delta \beta}{\beta}.$$

Soit à 458° :

$$= \frac{0,01}{2,52} + \frac{5}{4\,000} + \frac{0,01}{13,95} + \frac{0,01}{14,12}$$

$$= \frac{6}{1\,000} \text{ environ.}$$

C'est une limite inférieure de la précision obtenue car à cette température (460°) les précisions sur les différents facteurs sont parmi les moins bonnes que l'on ait obtenues.

Précision de la mesure du temps. — La description du compteur de temps ayant été déjà faite, il suffira d'indiquer qu'une demi-seconde correspond environ à 10 cm. du papier qui se déroule. On fait passer le courant de chauffe pendant des temps qui varient de 30 à 40 sec. L'enregistrement automatique de la fermeture et de l'ouverture du circuit de chauffe élimine toute erreur personnelle et permet d'effectuer cette mesure du temps à $\frac{1}{1\,000}$ de seconde près.

La précision sur la mesure du temps est donc de l'ordre de $\frac{1}{30\,000}$.

Cette erreur est toujours négligeable.

Précision de la mesure de l'élévation de température.

$$\Delta\theta = \underbrace{\Delta\theta_c}_{\substack{\text{échauffement} \\ \text{brut}}} + \underbrace{\Delta\theta_r}_{\substack{\text{degrés perdus} \\ \text{par rayonnement}}}$$

Je reprends l'exemple donné au chapitre I[er] (page 30, tableau I, figure 13), de la marche d'une expérience. La tem-

pérature est 355°, dans la région de variation rapide des chaleurs spécifiques.

L'échauffement brut $\Delta\Theta_c$ en centimètres de l'échelle du galvanomètre est égal à 18 cm.

Le rayonnement $\Delta\Theta_r$, calculé au moyen de la courbe de chauffe et de refroidissement, est égal à 3,491 cm. de l'échelle. La déviation du galvanomètre pour une surtension sur le couple de $\frac{1}{10}$ de millivolt est de 20 cm. 5. Si $\frac{dT}{dE}$ est la pente de la courbe de graduation du couple à 355°, on a :

$$\Delta\Theta = \frac{18 + 3{,}491}{20{,}65} \times \frac{dT}{dE} \qquad \text{(fig. 13, tableau 1).}$$

Déterminons avec quelle précision sont mesurées ces diverses grandeurs, afin de connaître la précision sur $\Delta\Theta$.

Echauffement brut : c'est 18 cm. lus à 1 mm. près.

Correction de refroidissement : pour chaque région a, b, c, la correction :

$$d\Theta_2 = \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} \qquad \text{(fig. 13, tableau 1).}$$

Les intervalles Δt_1 varient peu (2 à 3 secondes) : on voit sur la figure 11 l'enregistrement graphique du passage du spot à chaque centimètre de l'échelle. Les signaux du pendule pris de 2 en 2 correspondent à 1 seconde. La place de chaque top est déterminé à 1/50e de seconde près. L'erreur sur Δt_1 est donc toujours inférieure à : $\frac{1}{100}$.

L'intervalle Δt_2 est plus grand et l'erreur varie de $\frac{1}{300}$ à $\frac{1}{5\,000}$.

En additionnant les erreurs absolues commises sur chaque élément de correction, on trouve sur la correction globale de refroidissement, une erreur totale de 0 cm. 04.

L'erreur absolue commise sur $\Delta\Theta$ est donc égale à : 1 mm. 4

$$\Delta\Theta = 18 \text{ cm.} + 3 \text{ cm. } 491 \pm 1 \text{ mm. } 4$$

et l'erreur relative :

$$\frac{1,4}{10\ (18 + 3,491)} = \frac{1}{150}.$$

Etalonnage du galvanomètre. — Le $\frac{1}{10}$ de millivolt correspond à 20 cm. 65 mesurés à 1/2 mm. près. L'erreur relative est : $\frac{1}{400}$.

Pente $\frac{dT}{dE}$. — Elle a été mesurée sur la courbe de graduation du couple en de nombreux points compris entre 0 et 460°. Les mesures ont été répétées plusieurs fois et l'on a ensuite tracé une courbe de variation de $\frac{dT}{dE}$ en fonction de

Tableau 5

Degrés centésimaux	Degrés absolus	Pentes $\frac{dT}{de}$	Degrés centésimaux	Degrés absolus	Pentes $\frac{dT}{de}$
— 185	88	4,2	+ 255	528	1,35
— 80	193	2,39	290	563	1,31
— 70	183	2,3	300	573	1,303
0	273	1,885	340	613	1,265
+ 11	284	1,83	360	633	1,250
106	379	1,55	372	645	1,24
141	414	1,48	376	649	1,23
172	445	1,442	405	678	1,21
191	464	1,419	419,5	692,5	1,19
230	503	1,37	460	733	1,169
250	523	1,36			

la température (tableau 5 et figure 5). Cette courbe a permis de corriger de très petits écarts. L'erreur que l'on peut com-

mettre dans la détermination de cette pente n'excède pas $\frac{1}{200}$.
Au-dessous de 0° la courbe de graduation du couple s'appuye

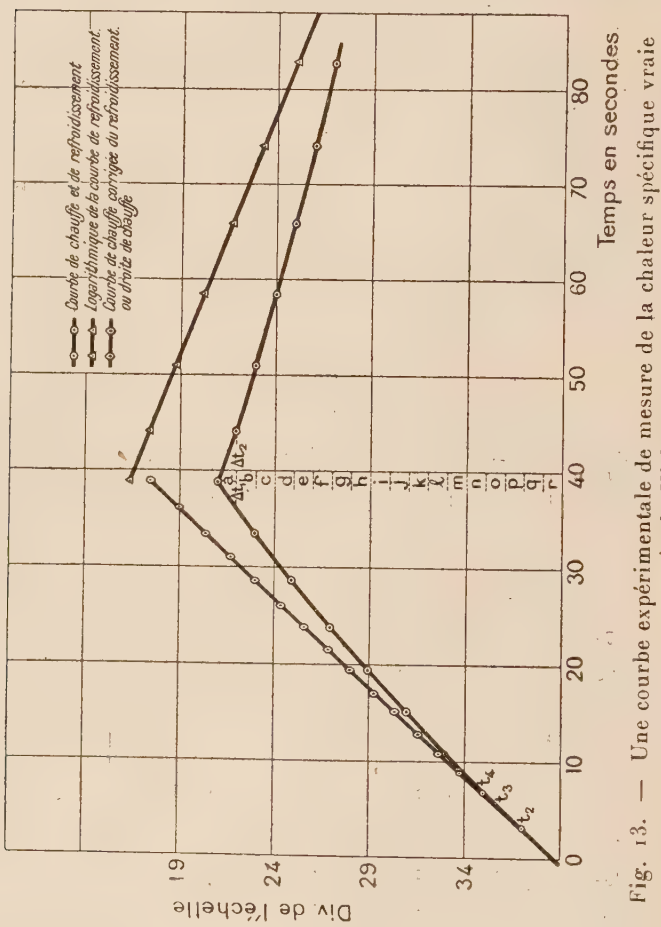


Fig. 13. — Une courbe expérimentale de mesure de la chaleur spécifique vraie du Nickel.

seulement sur un petit nombre de points. Il serait illusoire de faire appel à la courbe de graduation du couple pour faire cette mesure. On a mesuré localement la pente, en mesurant avec précision des températures aussi voisines que

possible de la température choisie pour la mesure de chaleur spécifique, grâce à l'évaporation d'oxygène pur liquide ou de gaz carbonique solide sous pressions réduites. La formule qui permet de calculer la température connaissant la variation de pression a été donnée plus haut.

A ces basses températures, la précision sur $\frac{dT}{dE}$ est meilleure car cette grandeur atteint 2 à 4. L'erreur relative est donc réduite.

Précision résultante sur $\Delta\Theta$. — L'erreur relative sur $\Delta\Theta$ d'après la formule :

$$\Delta\Theta = \frac{21,491 \times 1,251}{20,65},$$

est égale à $\frac{1}{100}$ à 355°.

J'ai fait le calcul de la précision sur $\Delta\Theta$ dans un cas particulier, mais en considérant l'ensemble des mesures on peut affirmer que cette précision de $\frac{1}{100}$ a toujours été au moins atteinte et souvent dépassée.

En effet, voici pour l'ensemble des expériences les valeurs limites des grandeurs mesurées :

	Valeurs limites	Exemple choisi
$\Delta\theta_c$ brut en centimètres . . .	18 à 21	18
Δt_1	2 à 4	2 à 2,5
Δt_2	4 à 20	6 à 10
Valeur du 1/10 de millivolt, cm.	20 à 22	20,65
Pente $\frac{dT}{dE}$	1,17 à 3,93	1,25

Conclusion. — Les erreurs relatives qu'il y a lieu de retenir d'après l'expression :

$$C = \frac{1}{J.m}\,\frac{wt}{\Delta\theta},$$

sont donc :

$$\frac{d\left(\frac{1}{J.m}\right)}{\frac{1}{J.m}} = \frac{1}{1000} \qquad \frac{dW}{W} = \frac{6}{1000}$$

$$\frac{d(\Delta\theta)}{\Delta\theta} = \frac{1}{100} \qquad \frac{d(t)}{t} \text{ est négligeable.}$$

D'où :

$$\frac{\Delta c}{c} \leqslant \frac{2}{100}.$$

En effet, les écarts que l'on observe, quand on répète les mesures à la même température, ne dépassent jamais 2. o/o. Il arrive même souvent que ces écarts ne dépassent pas 1. o/o quand les erreurs se compensent.

La méthode de correction graphique (fig. 13) qui m'avait conduit à observer, dans l'alignement des points suivant la droite de chauffe, des écarts toujours inférieurs à 2. o/o, se trouve donc bien en accord avec le résultat du calcul de la précision.

La chaleur spécifique vraie du nickel est donc connue dans ces mesures à 2. o/o près.

QUATRIÈME PARTIE

Résultats des expériences sur le nickel de Mond.

On trouvera dans le tableau 6 l'ensemble des résultats des mesures de la chaleur spécifique vraie aux différentes températures. Ces résultats sont représentés par la courbe I (fig. 14), sur laquelle apparaissent :

1° La région de dégénérescence quantique.

2° Une région d'accroissement progressif des chaleurs spécifiques vers le Point de Curie.

Tableau 6

t.	Chaleur spécifique vraie	t.	Chaleur spécifique vraie	t.	Chaleur spécifique vraie	t.	Chaleur spécifique vraie
— 175°	0,055	52°,2	0,1093	352°,2	0,156	359°,5	0,12902
— 78	0,089	116	0,114	352,8	0,1577	360	0,1278
— 71	0,0902	174	0,1198	353,3	0,1577	360,4	0,126
— 46	0,0952	256,4	0,1315	354,5	0,145	360,5	0,1252
— 16,5	0,1010	281,5	0,135	355	0,1445	362	0,1265
+ 10	0,1062	303	0,1391	355,5	0,1425	375	0,1265
+ 21	0,1075	339	0,147	356,8	0,13705	381	0,1272
+ 50	0,1092	350	0,1541	357	0,136	430,5	0,1278
				358	0,133	460	0,1288

3° Une discontinuité qui s'étend sur 6°7 environ de 353°5 à 360°2.

4° La région DE paramagnétique à chaleur spécifique très faiblement croissante.

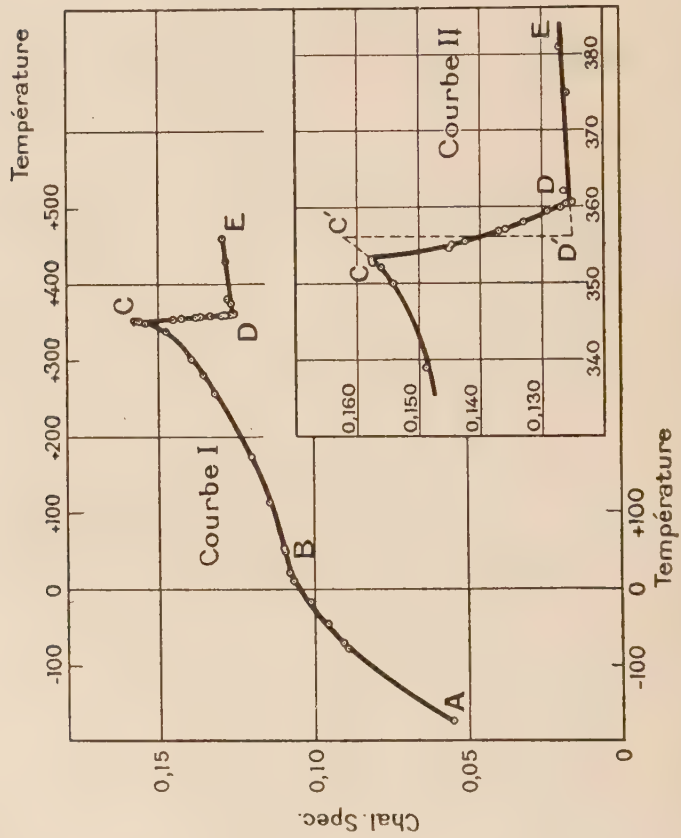


Fig. 14. — La chaleur spécifique vraie du Nickel d'après mes mesures.

Si je compare les résultats que j'ai obtenus, avec ceux des précédents auteurs, en dehors de toute interprétation, je puis affirmer ce qui suit :

1° Les valeurs trouvées pour la chaleur spécifique vraie du

nickel paramagnétique au delà du Point de Curie s'accordent avec celles trouvées par Weiss, Piccard et Carrard (1). Ces auteurs avaient mesuré les chaleurs spécifiques jusqu'aux hautes températures par la méthode des mélanges perfectionnée, et rendue plus précise dans cette région par le fait de la faible croissance des chaleurs spécifiques au-delà du Point de Curie.

C'est pourquoi j'ai considéré la bonne concordance de mes résultats avec ceux de ces expérimentateurs dans la région paramagnétique comme une sorte de critérium de la sûreté de ma méthode expérimentale.

2° Aux basses températures, entre — 175° et la température ordinaire j'ai observé la dégénérescence quantique et les résultats obtenus s'accordent d'une façon très satisfaisante avec ceux trouvés récemment par Rodebush et Michalek au moyen d'une autre méthode (2).

3° Entre la température ordinaire et le Point de Curie, j'ai obtenu sensiblement la même variation thermique que MM. Weiss, Piccard et Carrard dont les mesures étaient, jusqu'ici, quoiqu'indirectes, les plus précises.

4° Enfin, dans la région particulièrement intéressante du Point de Curie, où une méthode de mesure directe des chaleurs spécifiques pouvait seule permettre une exploration nouvelle plus complète et plus sûre, je trouve le résultat suivant : la discontinuité n'est pas brusque, mais très rapide ; elle s'étend sur 6°7 environ. Ce petit étalement de la discontinuité ne peut être attribué que pour une petite part à la non-uniformité de la température du four et par suite de la région intéressante du fil. Une série de mesures faites sur un nickel moins pur, m'avait conduit à observer une discontinuité s'étendant sur 5° seulement. Le phénomène que j'ai observé est bien plus rapide que celui qui a été trouvé dans

(1) Weiss, Piccard et Carrard, *loc. cit.*
(2) Rodebush et Michalek, *loc. cit.*

les expériences récentes de Sucksmith et Potter (1), citées plus haut, sur un nickel de même origine.

Le petit étalement de la discontinuité que j'ai observé, doit provenir de ce que les différentes parties du fil n'ont pas toutes le même Point de Curie. Ce Point varie en effet quelque peu avec l'histoire antérieure de l'échantillon.

Pour ramener les observations à ce qu'aurait donné une substance à Point de Curie unique, je prolonge la courbe de part et d'autre de la discontinuité, et je trace la parallèle à l'axe des ordonnées de manière à respecter l'aire de la courbe (courbe II, fig. 14). On trouve ainsi pour le Point de Curie et la discontinuité :

$$\Theta = 356°1 \qquad \Delta c = 0{,}037 \qquad \begin{cases} c_{\text{maximum}} = 0{,}162 \\ c_{\text{minimum}} = 0{,}1254 \end{cases}$$

Ainsi, il ressort de mes expériences que la variation des chaleurs spécifiques au Point de Curie est bien plus grande que celle qui avait été observée par les précédents expérimentateurs.

La théorie du champ moléculaire de Weiss permet de calculer à chaque température la chaleur de désaimantation qui croît jusqu'au Point de Curie :

$$c_m = \frac{n}{2J} \frac{d\sigma^2}{dt}$$

où :

n = coefficient du champ moléculaire,
J = équivalent mécanique de la calorie,
σ = aimantation spontanée,
n a été trouvé égal à 117600.

Le phénomène magnéto-calorique (2) permet de mesu-

(1) Sucksmith et Potter, *loc. cit.*
(2) P. Weiss et R. Forrer, *Aimantation et phénomène magnéto-calorique*, pp. 210-211.

rer σ. On en déduit $\frac{d\sigma^2}{dt}$ avec une haute précision (voir plus loin : fig. 18, tableau 9) :

$$\frac{d\sigma^2}{dt} = 27 \quad \text{au Point de Curie}$$

$$c_m = \Delta c = \frac{117^0600 \times 27}{2 \times 4{,}184 \times 10^7} = 0{,}0377.$$

Un résultat important est donc déjà acquis dans ce travail : c'est la très bonne concordance des valeurs du Point de Curie et de la discontinuité qu'ont données mes mesures calorimétriques, avec le Point de Curie et la discontinuité déduites des mesures magnétiques dans la théorie du champ moléculaire.

Calculs des termes théoriques de la chaleur spécifique.

J'ai montré dans le précédent chapitre, que le premier but de ce travail était atteint : j'ai mesuré par une méthode directe les chaleurs spécifiques vraies du nickel avec une précision supérieure à celle obtenue par d'autres expérimentateurs ; j'ai de plus constaté que la grandeur de la discontinuité expérimentale était égale à celle que l'on peut tirer des mesures purement magnétiques.

Pour achever ce travail, il me reste à calculer la part qui revient dans la chaleur spécifique du nickel aux différents termes *connus* de l'énergie interne :

Soit c_p la chaleur atomique expérimentale c'est-à-dire à pression constante : ainsi que je l'ai rappelé dans l'introduction de ce travail on répartit actuellement cette chaleur atomique, en plusieurs termes dont on a reconnu l'existence. L'expression suivante fait apparaître ces termes pour un corps ferromagnétique tel que le nickel,

(1) $c_p = 5{,}97 - c_d + (c_p - c_v) + c_m +$ « terme croissant » $+$ « terme inconnu »

$c_d =$ terme de dégénérescence quantique,

$c_p - c_v =$ terme de la dilatation,

$c_m =$ terme magnétique correspondant à l'énergie de désaimantation.

Je calculerai ces termes en commençant par les termes non magnétiques.

Calcul du terme dégénérescence quantique. — La théorie de Debye (1) permet de calculer la chaleur spécifique c_v de tous les corps simples mono-atomiques, solides non ferro-magnétiques selon l'expression :

$$\frac{c_v}{c_\infty} = \frac{12}{x^3}\int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{3x}{e^x - 1}.$$

Pour la clarté de l'exposition je poserai ici :

$$c_{v\ \text{théorique d'après Debye}} = c_q$$

dans laquelle c_v est la chaleur spécifique à volume constant ;

$$c_\infty = 5{,}97 \qquad \xi = \frac{h\nu}{kT} \qquad x = \frac{\Theta}{T}$$

$\Theta = \frac{h\nu_m}{k}$ est la température à laquelle la fréquence limite ν_m est atteinte,

$h = 7{,}10 \times 10^{-27}$ erg/s.,

$k = 1{,}47 \times 10^{-16}$,

$\nu =$ fréquence des vibrations dans l'atome,

$T =$ température absolue.

(1) Debye, *loc. cit.*

La chaleur spécifique d'un tel corps est donc selon Debye une fonction universelle du rapport $\frac{T}{\theta}$.

Pour obtenir la courbe théorique des chaleurs spécifiques d'un certain corps simple mono-atomique non magnétique, il suffira de connaître la constante θ.

On trouve en effet dans le mémoire de Debye un tableau et une courbe qui donnent pour chaque valeur de $\frac{c_v}{c_\infty}$ ou $\frac{c_q}{5,97}$ la valeur correspondante de $\frac{T}{\theta}$.

Calcul de θ. — On mesure avec précision une chaleur spécifique c_p à très basse température T. Le terme correctif de la dilatation est alors très petit. On peut : soit le négliger, en première approximation, soit l'évaluer afin d'en tirer la valeur certaine de c_q à cette température T. On connaît ainsi la valeur $\frac{c_q}{5.97}$. Le tableau de Debye donne alors en fonction de $\frac{c_q}{5,97}$ ainsi déterminé la valeur de $\frac{T}{\theta}$ qui lui correspond ; T étant connu, la température caractéristique θ du corps : est ainsi déterminée avec exactitude.

Pour construire ensuite la courbe théorique des chaleurs spécifiques du corps, il faudra à chaque température T : soit se reporter au tableau et à la courbe de Debye, afin d'en tirer $\frac{c_q}{5,97}$ en fonction de $\frac{T}{\theta}$ pour chaque température ; soit se servir de la formule à quatre termes de Debye :

$$\frac{c_q}{5,97} = 1 - \frac{x^2}{20} + \frac{x^4}{560} - \frac{x^6}{18144}$$

qui donne la valeur théorique de c_v à mieux que 1 o/o près pour les valeurs de x comprises entre 0 et 2 c'est-à dire pour les températures comprises entre 190° absolus et 723° absolus (— 83 à + 450° centés.).

Pour appliquer cette méthode de calcul du terme quantique au nickel, il est nécessaire d'après ce que je viens de dire, de connaître avec autant de précision que possible au moins une des valeurs de la chaleur spécifique théorique c_q de ce nickel supposé dépouillé de son magnétisme.

Comment déduire de l'expérience ce point c_q de la courbe théorique ?

Il faut choisir un point expérimental c_q bien connu à une température T, calculer à cette température les termes qui représentent la part énergétique de la dilatation et du magnétisme, et les retrancher de c_p. Ces termes « dilatation » et « magnétisme » croissent avec la température. Il y aura donc avantage à prendre le point expérimental c_p à très basse température afin que les erreurs qui peuvent entacher les calculs de $c_p - c_v$ et c_m soient elles-mêmes très petites.

Il ne suffit pas pour arriver au terme théorique c_q du nickel supposé non ferro-magnétique de retrancher du c_p expérimental les termes $c_p - c_v$ et c_m. Nous savons en effet (voir équation (1)) que le terme c_m n'épuise pas la part qui revient au magnétisme et qu'un terme inconnu existe dans la chaleur spécifique du nickel, terme qui croît jusqu'au Point de Curie ainsi que les mesures et les calculs faits jusqu'ici l'ont démontré.

Ce terme étant, *a priori* inconnu, il ne me sera pas possible de le calculer avec certitude, mais seulement d'en tenir compte avec vraisemblance. Ici encore, il y aura intérêt pour diminuer l'incertitude de cette évaluation, à choisir le point expérimental de base c_p dans les plus basses températures où ce terme est certainement très petit.

C'est pourquoi, j'ai calculé c_q à partir de la chaleur spécifique que m'a donné l'expérience à la plus basse température soit à — 175° dans l'air liquide.

A cette température :

$$c_{\text{expér.}} = 0{,}055 \qquad c_{p_{\text{atomique}}} = 3{,}23.$$

Pour calculer le terme $c_p - c_v$ je ne me servirai pas de la formule classique : $c_p - c_v = \frac{T}{J}\frac{\alpha^2}{\delta\gamma}$ car à cette basse température ni γ ni α ne sont connus ; mais de la formule semi-empirique :

$$(c_p - c_v)_{T_1} = (c_p - c_v)_{T_2} \times \frac{(c_p - c_m)^2_{T_1}}{(c_p - c_m)^2_{T_2}} \times \frac{T_1}{T_2}.$$

Cette formule est celle de Nernst et Lindemann (1) que j'adapte au cas d'un ferromagnétique en remplaçant dans le quotient $c_{p_{T_1}}$ et $c_{p_{T_2}}$ par $(c_p - c_m)_{T_1}$ et $(c_p - c_m)_{T_2}$.

La connaissance du terme magnétique c_m aux températures T_1 et T_2 et du terme de dilatation à la température T_2 est donc nécessaire. Ces termes ont été calculés au-dessus de 0° au moyen des formules classiques et tous les détails de ces calculs seront donnés quand je décrirai la manière de déterminer les termes $c_p - c_v$ et c_m à toutes les températures (2).

C'est ainsi qu'à 294° absolus, soit + 21° centésimaux, j'ai trouvé :

$$c_p - c_{v_{294}} = 0{,}122 \qquad c_{m_{294}} = 0{,}2313 \qquad c_{m_{98}} = 0{,}0598.$$

Donc :

$$c_p - c_{v_{98}} = c_p - c_{v_{294}} \frac{(c_p - c_m)^2_{98}}{(c_p - c_m)^2_{294}} \times \frac{98}{294} = 0{,}01103.$$

Par suite :

$$\begin{aligned} c_{q_{98}} &= c_p - c_m - (c_p - c_v) - \text{terme inconnu} \\ &= 3{,}23 - 0{,}0598 - 0{,}01103 - \text{terme inconnu} \\ &= 3{,}159 - \text{terme inconnu.} \end{aligned}$$

(1) Nernst et Lindemann, *Annalen der Physik.*, 4-36, p. 437, 1911.
(2) Voir plus loin : calcul du terme dilatation, p. 59 ; calcul du terme magnétique, p. 67.

Pour tenir compte du terme inconnu que je dois encore retrancher de la chaleur spécifique expérimentale, je prendrai comme point de la courbe théorique à 98° absolus le point c_q théorique atomique $= 3,1$. Je prends ainsi, à 98° absolus, le terme inconnu égal à 0,059 valeur qui correspond à celle que l'on peut déduire approximativement des travaux des précédents expérimentateurs.

D'après une théorie inédite de M. Bauer le terme « inconnu » mesure l'énergie cinétique moyenne d'un mouvement d'agitation thermique d'orientation, dont le terme magnétique connu donne l'énergie potentielle. Tant que l'assimilation à des oscillations pendulaires est possible, et c'est le cas aux basses températures, il s'ensuit que les 2 termes sont égaux. Ceci correspond précisément à l'évaluation que j'ai faite.

Valeur de Θ *pour le nickel de Mond.* — Le point théorique dont j'ai besoin pour calculer la température caractéristique Θ de Debye est donc égal pour le nickel pur de Mond à :

$$c_q = 3,1 \text{ à } 98^0 \text{ absolus.}$$

Par suite :

$$\frac{c_q}{c_\infty} = \frac{3,1}{5,97} = 0,52.$$

D'après le tableau et la courbe de Debye :

$$\frac{T}{\Theta} = 0,258 \qquad \text{et } \Theta = \frac{98}{0,258} = 380^0 \text{ absolus,}$$

on voit que l'approximation, avec laquelle est connue la température Θ de ce nickel supposé non ferro-magnétique, dépend surtout de la précision avec laquelle la chaleur spécifique expérimentale c, qui sert de base au calcul, est mesurée. Cette mesure de c dans l'air liquide a été faite plusieurs fois et elle m'a donné des résultats égaux à 1 o/o près. De plus, on tire des mesures récentes de Rodebush et Michaleck (1) sur

(1) Rodebush et Michalek, *loc. cit.*

Tableau 7

Eléments de correction quantique.

T degrés cent.	T degrés K	$\frac{\Theta}{T} = \frac{380}{T}$	$\frac{T}{\Theta}$	$\frac{c_q}{c_\infty}$	c_q	$5{,}97 - c_q = c_d$
— 175	98	3,88	0,2578	0,524	3,13	2,84
— 78	195	1,95	0,513	0,828	4,95	1,02
— 71	202	1,88	0,532	0,839	5,02	0,96
— 46	227	1,673	0,598	0,869	5,19	0,78
— 16,5	256,5	1,48	0,675	0,895	5,35	0,62
+ 10	283	1,342	0,745	0,914	5,46	0,51
+ 21	294	1,293	0,773	0,920	5,50	0,47
50	323	1,176	0,851	0,934	5,585	0,39
52,2	325,2	1,168	0,855	0,935	5,585	0,385
116	389	0,978	1,022	0,952	5,68	0,29
174	447	0,850	1,203	0,966	5,76	0,21
256,4	529,4	0,718	1,391	0,974	5,82	0,15
281,5	554,5	0,687	1,455	0,9765	5,84	0,13
303	576	0,66	1,515	0,9783	5,846	0,117
339	612	0,622	1,61	0,981	5,860	0,11
350	623	0,609	1,641	0,9818	5,861	0,1086
352,2	625,2	0,6075	1,648	0,982	5,862	0,1083
352,8	625,8	0,607	1,649	0,982	5,862	0,108
356,1	629	0,598	1,656	0,9822	5,865	0,096
362	635	0,598	1,670	0,9825	5,870	0,092
381	654	0,5814	1,704	0,9837	5,876	0,083
430	703	0,540	1,853	0,986	5,89	0,080
460	733	0,518	1,928	0,987	5,90	0,070

les chaleurs spécifiques vraies du nickel aux basses températures :

$$c_p = 3{,}20 \text{ à } 97^0 41 \text{ absolus}$$
$$c_p = 3{,}27 \text{ à } 99^0 64 \text{ absolus}$$

soit par interpolation :

$$c_p = 3{,}2202 \text{ à } 98^0 \text{ absolus.}$$

Cette valeur est égale, à 0,3 o/o près, à celle que j'ai mesurée : $c_p = 3{,}23$.

La température caractéristique de Debye Θ étant ainsi déterminée au mieux, je puis calculer les chaleurs spécifiques théoriques c_q du nickel pur de Mond, supposé non ferromagnétique.

Le tableau 7 donne tous les détails de ce calcul pour chacune des températures auxquelles les chaleurs spécifiques ont été mesurées.

La troisième et la quatrième colonnes renferment les rapports $\frac{\Theta}{T} = x$ et $\frac{T}{\Theta}$. La cinquième colonne renferme les valeurs de $\frac{c_q}{c_\infty} = \frac{c_q}{5{,}97}$ tirées de la courbe de Debye : $\frac{c}{c_\infty}$ en fonction de $\frac{T}{\Theta}$.

Dans la sixième colonne sont les valeurs de la chaleur spécifique c_q théorique déduites des valeurs $\frac{c_q}{5{,}97}$ de la troisième colonne ; et enfin dans la septième colonne, les différences $5{,}97 - c_q = c_d$ soit, ce qu'on peut appeler la dégénérescence quantique de la chaleur spécifique du nickel.

Ce terme qui est grand aux basses températures décroît d'abord rapidement, puis lentement à partir de la température ordinaire. Sa variation, en fonction de la température, est représentée par la courbe I (fig. 15).

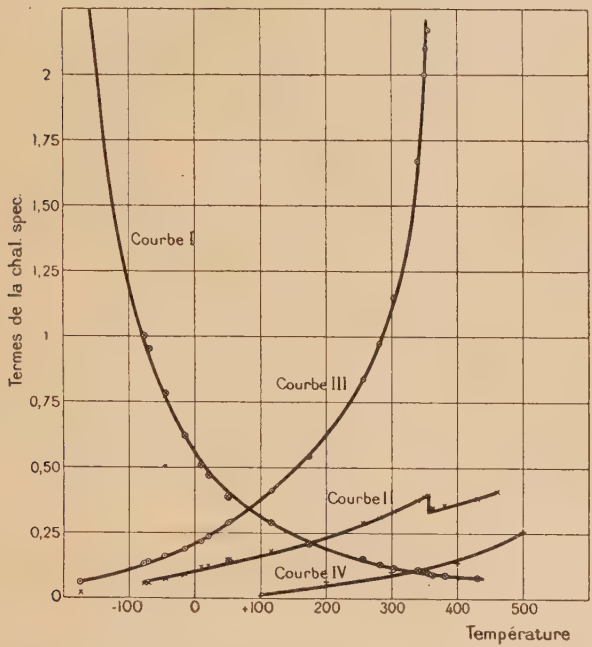


Fig. 15. — Les termes connus de la chaleur spécifique du Nickel.

Courbe I. Terme de dégénérescence quantique.
Courbe II. Le terme dilatation.
Courbe III. Terme magnétique connu.
Courbe IV. Terme « croissant ».

Calcul du terme de la chaleur spécifique correspondant à la dilatation. — Ce terme est donné par la formule classique déjà citée dans l'introduction de ce travail :

$$c_p - c_v = \frac{T}{J}\frac{\alpha^2}{\delta\gamma},$$

T = température absolue,
J = équivalent mécanique de la calorie,
α = coefficient vrai de dilatation cubique,
δ = densité du nickel,
γ = coefficient de compressibilité.

Je ne pouvais songer à mesurer les valeurs de α et γ pour le nickel de Mond. J'ai cherché, dans les travaux des différents auteurs sur le nickel pur, les résultats considérés comme les plus sûrs jusqu'à ce jour pour les nombres nécessaires à ce calcul.

Coefficient de dilatation vraie cubique. — C'est le triple du coefficient de dilatation linéaire vrai. J'ai utilisé les mesures de Chevenard (1) sur le coefficient de dilatation vrai

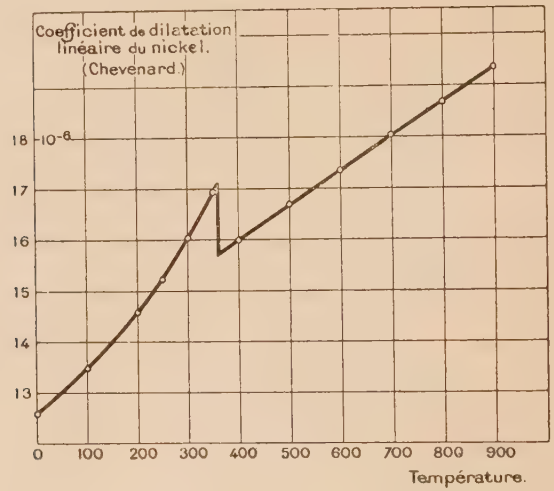


Fig. 16. — Variation du coefficient de dilatation linéaire α_e d'après Chevenard.

des alliages du nickel entre la température ordinaire et les hautes températures (fig. 16). Cette courbe est tirée, par une extrapolation sûre, des courbes obtenues au dilatomètre en utilisant des alliages de nickel étudiés à différentes températures.

(1) Chevenard, *loc. cit.*, p. 1.

Les valeurs de α linéaire vrai déduites des mesures de Chevenard pour les différentes températures de mes mesures de chaleur spécifique au-dessus de 0° sont inscrites dans la colonne 3 du tableau 8*a*. Il faut remarquer que les observations de cet auteur lui ont permis de déceler, pour la première fois, une discontinuité dans la courbe des coefficients de dilatation vrai au Point de Curie.

Coefficient de compressibilité γ. — Je l'ai calculé à partir de la formule $\gamma = \frac{3(1 - 2\sigma)}{E}$ où σ égale le coefficient de Poisson et E le Module d'Young. Le coefficient de Poisson σ varie très peu avec la température. Je l'ai pris égal à 0,309 à toutes les températures, valeur donnée pour la température ordinaire par Grüneisen (1) dans son travail sur la mesure des constantes élastiques des métaux.

On a donc :

$$\gamma = \frac{3(1 - 2 \times 0{,}309)}{E} = \frac{1{,}146}{E}.$$

La grande difficulté de ce calcul vient de l'impossibilité où l'on est de se servir du module d'Young trouvé dans les différents mémoires sur les propriétés mécaniques des métaux.

En effet, plus encore que la précision de la mesure, l'état de la matière intervient pour rendre la détermination du module E difficile. Les propriétés mécaniques dépendent de la pureté, de l'état d'écrouissage et de recuit ; en un mot de toute l'histoire de l'échantillon. C'est pourquoi, les nombres trouvés dans les différents mémoires et qui proviennent d'échantillons différents sont discordants, même à la température ordinaire, comme en témoigne le tableau suivant :

(1) Grüneisen, *Annalen der Physik*, 25, 1908, p. 846.

E × 10⁻⁸	Auteurs
22 000	Recueil des Constantes, t. 47
23.544	Schaefer (1)
20.540	Grüneisen (2)
17.140	Koch et Dieterlé (3)

(1) Schaefer, *Annalen der Physik*, **5**, 1901, p. 230.
(2) Grüneisen, *locus citatus*.
(3) Koch et Dieterlé, *Annalen der Physik*, **68**, 1922, p. 441.

C'est pourquoi j'ai pris pour valeur de E à la température ordinaire la valeur que donne Gruneisen et j'ai entrepris dans un travail complémentaire (1) l'étude de la variation thermique de E (entre 10 et 460° centésimaux) par la méthode du ressort à boudin tordu. Si l'on applique à un tel ressort un couple de torsion G, l'axe du ressort tourne d'un angle α.

On a :

$$E = \frac{4Gl}{\pi r^4 \alpha},$$

G = couple de torsion en dynes,
l = longueur du fil en centimètres = 88 cm. 281,
r = rayon du fil en centimètres = 0 cm. 025,
α = angle de rotation en radians.

Pour mesurer G nous avons observé l'angle de rotation d'une aiguille se déplaçant sur un disque gradué en demi-degrés. L'angle α était calculé d'après la rotation d'un spot sur une échelle graduée.

Je vais très brièvement donner quelques précisions sur le montage utilisé.

L'équipage est suspendu librement dans un four électrique à résistance de nichrome. Dans le four, le ressort est placé à

(1) Travail fait en collaboration avec mon mari.

température uniforme mesurée par un couple thermo-électrique dont la soudure est fixée à une tige de nickel qui supporte le ressort. L'éprouvette est le ressort à boudin en nickel pur de Mond serré dans deux courtes tiges de nickel. Celles-ci sont mastiquées dans deux tubes de quartz empêchant le refroidissement du ressort par conduction.

Pour mesurer E, on tord l'axe de l'équipage au moyen d'un ressort spiral étalonné. On lit la rotation de l'équipage, α, au moyen du déplacement d'un spot sur une échelle. On calcule ainsi la rotation en degrés par sa tangente. L'angle de torsion imposé T est lu directement en degrés sur le quadrant gradué en demi-degrés, au moyen d'une longue aiguille d'aluminium dont le prolongement passe par l'axe de l'équipage. L'angle de torsion réel β est la différence entre la torsion imposée T et la rotation α. Le couple G en dynes

$$= \beta \times \text{constante d'étalonnage},$$
$$= (T - \alpha) \times 87{,}1 \text{ dynes par degré d'angle.}$$

Le module d'Young :

$$E = \frac{4l}{\pi r^4} \times \frac{G}{\alpha} = k_2 \times \frac{T - \alpha}{\alpha} \times 87{,}1$$
$$= 249 \times 10^8 \times \frac{T - \alpha}{\alpha}.$$

Il y a lieu de bien faire observer ici que nos mesures de E n'ont pas atteint toute la précision que la méthode expérimentale aurait pu comporter avec un montage plus soigné, car notre but était bien moins de connaître exactement les valeurs absolues de E que de trouver sa variation thermique entre la température ordinaire et les hautes températures sur un échantillon unique du nickel de Mond.

Avant de donner les résultats de ces mesures du module d'Young, je veux signaler une correction de dilatation qu'il y a lieu de faire. Le fil en expérience se dilatant quand on l'échauffe, on a :

$$E_{vrai} = E_{apparent}\,(1 - 3\int_0^t \alpha dt),$$

α étant le coefficient de dilatation linéaire vrai du nickel d'après Chevenard.

Cette méthode de mesure du module d'Young a donné des résultats très réguliers jusqu'au point de Curie, où brusquement apparaissent des déformations permanentes, des effets de réactivité. Cette méthode ne permet pas de séparer les déformations permanentes des déformations élastiques,

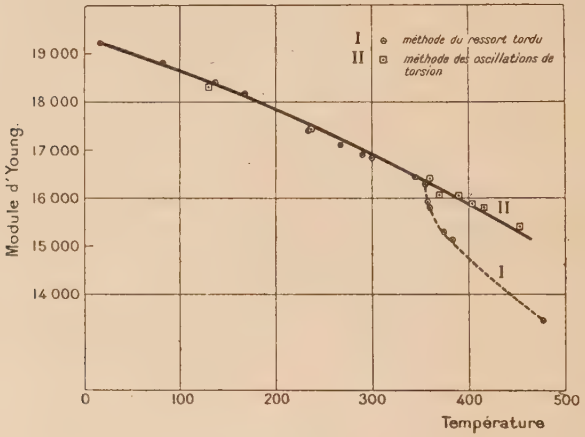


Fig. 17. — Variation du module d'Young en fonction de la température.

de sorte qu'à partir du Point de Curie, les points mesurés sont sur une branche plongeante (fig. 17, courbe I) et ne donnent plus le véritable module d'Young.

On peut remarquer avec intérêt qu'au Point de Curie apparaissent justement les déformations permanentes, exactement à la température pour laquelle commence la discontinuité des chaleurs spécifiques. Il semble donc que *le Point de Curie est aussi un point remarquable en ce qui concerne les propriétés élastiques de la matière.*

Nous avons mesuré le module d'Young au-dessus du Point de Curie par la méthode des oscillations qui ne met en jeu

que de très petites déformations. Nous avons appliqué aussi cette méthode dynamique aux températures inférieures au Point de Curie pour la comparer à la méthode de torsion (méthode statique).

Le montage diffère peu du précédent : le ressort de nickel pur est le même et l'équipage est simplement remplacé par une barre horizontale d'aluminium. Un miroir donne des images lumineuses d'une lampe sur un mur placé à plusieurs mètres de sorte que l'on peut mesurer avec précision la durée de très petites oscillations. Ces dernières sont très rapides et, dans ces conditions, les déformations permanentes n'entrent plus en jeu.

Les résultats obtenus sont représentés par la courbe : II (fig. 17).

Entre la température ordinaire et le Point de Curie, les deux méthodes donnent des résultats très concordants : le module d'Young décroît régulièrement.

Au delà du Point de Curie, la deuxième méthode nous apprend que le module d'Young continue à décroître quand la température s'élève. La décroissance se fait sans discontinuité apparente. La discontinuité, si elle existe, est petite, de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience et n'apparaît pas dans nos mesures.

Les valeurs du coefficient de compressibilité γ entre la température ordinaire et 460°, se déduisent de celles du module d'Young au moyen de la formule établie plus haut : $\gamma = \frac{1,146}{E}$.

Les valeurs absolues du module d'Young que nous avons mesurées ne sont connues qu'à quelques pour cent près. A la température ordinaire, la valeur que nous avons trouvée diffère de 4 o/o environ du nombre mesuré avec beaucoup de précision par Grüneisen. Cet écart est de l'ordre de grandeur de l'erreur systématique que nous avons pu commettre.

On trouve dans la quatrième colonne du tableau 8 (*a*) les

Tableau 8 (*a*)

Le terme dilatation $c_p - c_v = \frac{T}{J\delta} \times \frac{9\alpha^2 \text{lin.}}{\gamma}$

au-dessus de o degré.

T absolue	T centésimale	α linéaire	E module d'Young	$\frac{\gamma}{1.146}$ ou $\frac{\gamma}{E}$	$c_p - c_v$ atomique
283	+ 10	12,64	20·540	0,56	0,1155
294	21	12,73	20·460	0,561	0,122
325,2	52,2	13,02	20·450	0,562	0,151
389	116	13,64	19·790	0,579	0,1778
447	174	14,25	19·350	0,593	0,2178
529,4	256,4	15,34	18·630	0,614	0,288
554,5	281,5	15,7	18·410	0,623	0,3105
576	303	16,07	18·190	0,630	0,334
612	339	16,74	17·830	0,644	0,375
623	350	16,95	17·710	0,648	0,391
625,2	352,2	16,99	17·680	0,6485	0,3916
625,8	352,8	17,00	17·670	0,649	0,392
629,1	356,1	17,1 15,7	17·635	0,650	0,40 0,335
635	362	15,78	17·580	0,653	0,343
654	381	15,92	17·420	0,658	0,355
703,5	430,5	16,25	16·830	0,683	0,385
733	460	16,43	16·550	0,694	0,405

valeurs du module d'Young aux différentes températures déterminées ainsi qu'il a été dit plus haut. Dans la cinquième colonne sont les valeurs correspondantes du coefficient de compressibilité γ ; enfin dans la sixième colonne, on trouve les valeurs des $c_p - c_v$ calculées entre la température ordinaire et 460° au moyen de la formule sus-indiquée.

Calcul de la correction de dilatation au-dessous de o°. — Au-dessous de o°, ni le coefficient de dilatation, ni le module d'Young, ni par suite le coefficient de compressibilité ne sont connus à partir de mesures expérimentales. Aux basses températures, j'ai calculé les valeurs de $c_p - c_v$ au moyen de la formule semi-empirique de Nernst

et Lindemann déjà utilisée pour le calcul de la température caractéristique Θ de Debye. Dans cette formule de Nernst et Lindemann, le terme magnétique doit être retranché du terme expérimental. J'ai donc fait les calculs du terme $c_p - c_v$ au-dessous de 0° (tableau 8 *b*) après avoir fait ceux du terme magnétique dont le mécanisme va être expliqué dans le chapitre suivant.

La variation totale du terme $c_p - c_v$ en fonction de la température est représenté par la courbe II de la figure 15. Ce terme croît régulièrement avec la température et reste toujours petit.

TABLEAU 8 (*b*)

Le terme « dilatation » au-dessous de 0 degré.

T	$c_p - c_v$
— 175	0,0108
— 78	0,0554
— 71	0,0588
— 46	0,0734
— 16,5	0,0912

Calcul du terme magnétique de la chaleur spécifique. — La part de l'énergie interne correspondant à l'aimantation spontanée est connue : la chaleur de désaimantation croît en effet jusqu'au Point de Curie et a pour expression :

(*a*) $$c_m = -\frac{n}{2J}\frac{d\sigma^2}{dt}$$

n = coefficient du champ moléculaire.

σ = valeur de l'aimantation spontanée.

J = équivalent mécanique de la calorie.

Il faut pour calculer ce terme aux températures inférieures

au Point de Curie connaître le coefficient n du champ moléculaire. Les mesures du paramagnétisme du nickel au-delà

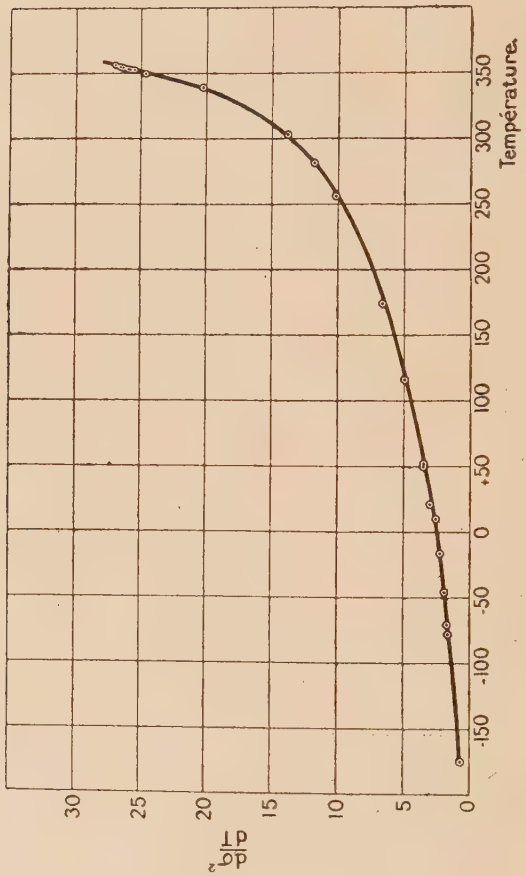


Fig. 18. — Variation de $\frac{d\sigma^2}{dT}$ en fonction de la température (Nickel).

du Point de Curie montrent que ce coefficient vaut 117 600 dans cette région de température. On peut admettre que ce coefficient est le même avant le Point de Curie.

Le phénomène magnéto-calorique permet de mesurer $\frac{d\sigma^2}{dt}$

TABLEAU 9

T degrés cent.	T degrés K.	$\frac{d\sigma^2}{dT}$	c_m
— 175	98	0,72	0,0598
— 78	195	1,62	0,133
— 71	202	1,70	0,140
— 46	227	1,965	0,1615
— 16,5	256,5	2,29	0,189
+ 10	283	2,626	0,217
+ 21	294	3,02	0,235
+ 50	323	3,5	0,2883
+ 52,2	325,2	3,55	0,292
116	389	4,95	0,412
174	447	6,64	0,544
256,4	529,4	10,15	0,837
281,5	554,5	11,8	0,975
303	576	13,88	1,150
339	612	20,3	1,665
350	623	24,65	2,00
352,2	625,2	25,55	2,10
352,8	625,8	25,9	2,127
353,3	626,3	26,00	2,134
354,5	627,5	26,40	2,148
355	628	26,6	2,155
356,1	629,1	27,00	2,17
357			

avec une haute précision sauf au Point de Curie lui-même où il faut extrapoler. J'ai tiré les valeurs de $\frac{d\sigma^2}{dt}$ de l'étude de l'aimantation spontanée de MM. Weiss et R. Forrer. Aux basses températures, j'ai utilisé des mesures inédites d'aimantation effectuées par MM. Weiss et Forrer.

Les valeurs de $\frac{d\sigma^2}{dt}$ sont inscrites dans la troisième colonne du tableau 9 et représentées par la figure 18.

A partir des valeurs de $\frac{d\sigma^2}{dt}$ j'ai calculé au moyen de la formule (a) les valeurs du terme magnétique de la chaleur spécifique que l'on trouve dans la quatrième colonne du tableau 9.

Le terme c_m magnétique croît, assez lentement d'abord, puis rapidement jusqu'au Point de Curie où il s'annule brusquement. Ses variations en fonction de la température absolue sont représentées sur la courbe 3 de la figure 15.

Ensemble des termes qui entrent dans la chaleur spécifique atomique du nickel : terme inconnu. — La répartition des divers termes de l'énergie interne dans la chaleur spécifique du nickel est d'après la formule (1) page 52.

$$c_p = 5{,}97 - c_d + (c_p - c_v) + c_m + \text{terme croissant} + \text{terme inconnu.}$$

Le terme inconnu dont nous cherchons la forme a pour expression :

$$\text{Terme inconnu} = c_p + c_d - c_m - (c_p - c_v) - 5{,}97 - \text{terme croissant.}$$

Afin de rendre plus claire la part qui revient à chaque terme dans la chaleur spécifique du nickel, je donne dans la figure 19 les courbes suivantes :

1° La chaleur atomique expérimentale : c_p (courbe I, fig. 19).

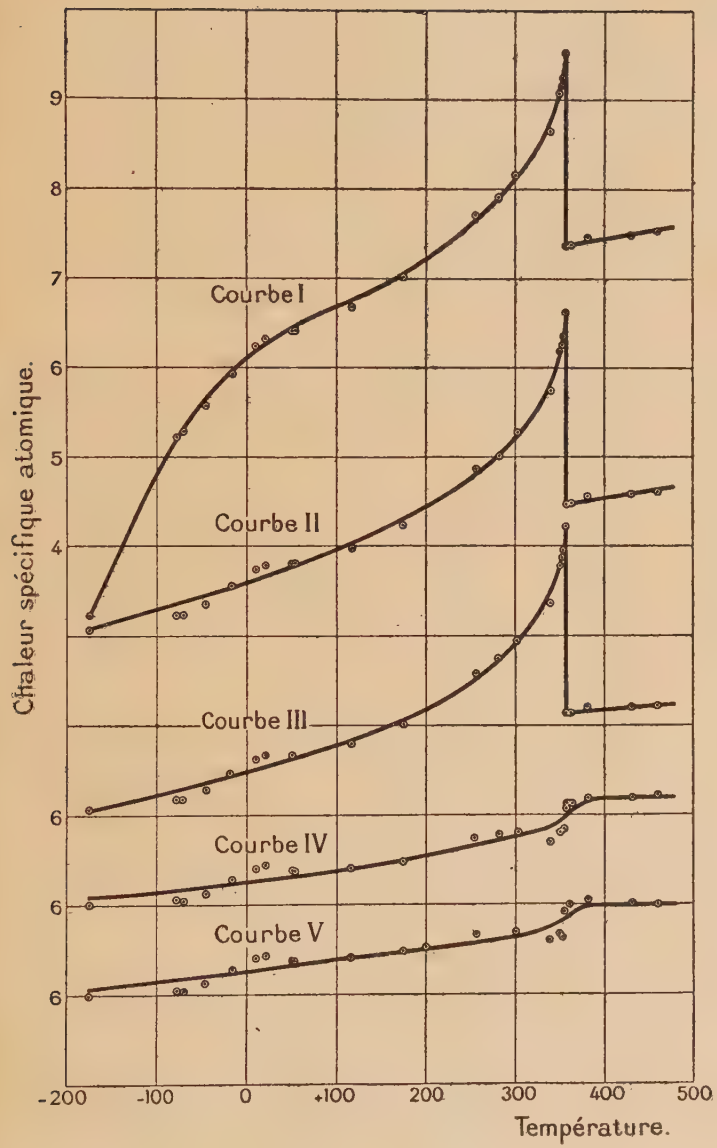


Fig. 19. — La chaleur atomique du Nickel corrigée successivement de tous les termes connus. Courbe V. — Terme « inconnu ».

2° La chaleur atomique expérimentale c_p corrigée de la dégénérescence quantique (courbe II, fig. 19) soit :

$$c_p + c_d.$$

3° La chaleur atomique expérimentale c_p corrigée de la dégénérescence quantique et de la dilatation soit :

$$c_p + c_d - (c_p - c_v) \qquad \text{(courbe III, fig. 19).}$$

Tableau 10

T centés.	$c_p + c_d$	T centés.	$c_p + c_d$
— 175	6,07	281,5	8,05
— 78	6,24	303	8,277
— 71	6,24	339	8,75
— 46	6,36	350	9,188
— 16,5	6,55	352,2	9,268
+ 10	6,74	352,8	9,358
+ 21	6,785	356,1	9,636
50	6,805		7,466
52,2	6,805	362	7,475
116	6,98	381	7,548
174	7,24	430,5	7,58
256,4	7,86	460	7,62

Tableau 11

T centés.	$c_p + c_d - (c_p - c_v)$	T centés.	$c_p + c_d - (c_p - c_v)$
— 175	6,059	281,5	7,739
— 78	6,184	303	7,943
— 71	6,181	339	8,375
— 46	6,286	350	8,797
— 16,5	6,458	352,2	8,876
+ 10	6,624	352,8	8,966
+ 21	6,665	356,1	9,236
50	6,656		7,131
52,2	6,654	362	7,132
116	6,802	381	7,193
174	7,023	430,5	7,195
256,4	7,572	460	7,215

TABLEAU 12

T	$c_v + c_d - c_m$	T	$c_v + c_d - c_m$
— 175	5,999	281,5	6,764
— 78	6,051	303	6,793
— 71	6,041	339	6,710
— 46	6,125	350	6,797
— 16,5	6,269	352,2	6,776
+ 10	6,407	352,8	6,839
+ 21	6,430	356,1	7,066
50	6,367	362	7,132
52,2	6,362	381	7,19
116	6,39	430,5	7,195
174	6,477	460	7,215
256,4	6,735		

4° La chaleur spécifique expérimentale c_p corrigée de la dégénérescence quantique de la dilatation et du terme magnétique, soit :

$$c_p + c_d - (c_p - c_v) - c_m = 5{,}97 + \text{terme inconnu} + \text{terme croissant (courbe IV)}.$$

Terme croissant. — Pour déduire de la courbe IV (fig. 19) la forme du « terme inconnu » du nickel je dois encore retrancher de tous ses points la valeur du « terme croissant ».

J'ai signalé dans l'introduction de ce travail, l'existence de ce terme qui correspond à ce fait que la chaleur spécifique des corps simples monoatomiques non ferromagnétiques n'a

pas de valeur limite. Aux hautes températures la chaleur atomique dépasse la valeur 5,97 et continue à croître d'une façon variable avec chaque corps.

Pour de tels corps, le cuivre par exemple, la chaleur spécifique expérimentale c_p corrigée de la dégénérescence quantique et de la dilatation n'est pas égale, aux hautes températures, à 5,97. On peut écrire :

$$c_p + c_d - (c_p - c_v) = 5{,}97 + \text{terme croissant.}$$

D'où :

$$\text{Terme croissant} = c_p + c_d - (c_p - c_v) - 5{,}97 \qquad (b)$$

Ce terme que j'appelle *terme croissant* et que la théorie n'explique pas n'est certainement pas magnétique puisqu'il existe chez tous les corps simples non ferro-magnétiques. Il ne peut donc rentrer dans ce que nous avons appelé le « terme inconnu magnétique » du nickel qui est, lui, d'origine magnétique.

Pour évaluer le « terme croissant » dans le cas du nickel, la méthode de j'ai employée consiste à calculer ce terme pour le métal non ferro-magnétique le plus voisin du nickel dans la classification atomique : le cuivre, pour lequel, heureusement, on possède les expériences de Schübel (1) assez précises pour cette évaluation. J'admets que le « terme croissant » du nickel est sensiblement le même que celui du cuivre.

Calcul du terme croissant du cuivre. — Ce terme représente l'écart entre les c_v expérimentaux et les c_q théoriques calculés d'après la théorie de Debye.

D'après (b) :

$$\text{Terme croissant} = c_p + c_d - (c_p - c_v) - 5{,}97 = c_v - c_q.$$

Les valeurs expérimentales des c_p pour le cuivre sont inscrites dans la 2e colonne du tableau 13. Elles sont tirées des expériences de Schübel.

(1) Schübel. *Z. Anorg. Chemie*, 1914, 87-81.

TABLEAU 13

Calcul du terme « croissant » du Cuivre.

T centés.	Chaleur spéc. expérimentale c_p	$c_p + c_d - (c_p - c_v)$	Terme « croissant »
50	5,87	5,87 + 0,27 − 0,17 = 5,97	0
100	5,97	5,97 + 0,21 − 0,202 = 5,978	0,008
200	6,15	6,15 + 0,14 − 0,259 = 6,031	0,061
300	6,31	6,31 + 0,09 − 0,326 = 6,074	0,104
400°	6,44	6,44 + 0,07 − 0,4 = 6,11	0,140
500	6,64	6,64 + 0,05 − 0,450 = 6,24	0,27

Le calcul des valeurs de la dégénérescence quantique :

$$c_d = 5,97 - c_q$$

d'après Debye se fait exactement comme pour le nickel : il faut tout d'abord déterminer la température caractéristique Θ du cuivre.

Calcul de Θ *pour le cuivre.* — A très basse température le terme croissant est nul : d'après l'équation (*b*) précédente, les c_v déduits de l'expérience sont alors égaux aux termes quantiques de Debye.

D'après Keesom et Kammerling Onnes, on a :

$$c_v = 2,58 \quad \text{à} \quad T = 69°66 \text{ absolus}$$

$$\frac{c_v}{c_\infty} = \frac{c_q}{5,97} = \frac{2,58}{5,97} = 0,4327$$

et enfin, en se reportant à la courbe de Debye :

$$\frac{T}{\Theta} = 0,224 = \frac{69,66}{\Theta}.$$

D'où :

$$\Theta = \frac{69{,}66}{0{,}224} = 310{,}1^0 \text{ absolus.}$$

Tableau 14

T centésim.	c_q théorique : $\Theta = 310^o$	c_d dég. quant.
50	5,7	0,27
100	5,76	0,21
200	5,83	0,14
300	5,88	0,09
400	5,9	0,07
500	5,92	0,05

La deuxième colonne du tableau 14 donne les valeurs atomiques théoriques c_q de la chaleur spécifique du cuivre en fonction de la température. Ces valeurs sont calculées, comme pour le nickel, en recherchant soit avec la courbe de Debye, soit avec sa formule à quatre termes les valeurs de $\frac{c_q}{5{,}97}$ correspondant aux valeurs de $\frac{T}{\Theta}$.

La troisième colonne du tableau 14 renferme les valeurs de $5{,}97 - c_q$ c'est-à-dire de la dégénérescence quantique c_d pour le cuivre.

Calcul des corrections de dilatation $c_p - c_v$ *pour le cuivre.* — J'utilise encore la formule classique pour faire ce calcul :

$$c_p - c_v = \frac{1}{J\delta} \frac{T\alpha^2_{cub}}{\gamma} = 0{,}241 \frac{T\alpha^2_{linéaire}}{\gamma}$$

en posant $\delta = 8{,}938$.

Les valeurs de α en fonction de la température sont tirées du *Recueil des Constantes* d'après la formule :

$$\alpha_{\text{linéaire}} = 16{,}07 \times 10^{-6} + 8{,}06 \times 10^{-9}\,\theta$$

et réunies dans la deuxième colonne du tableau 15.

TABLEAU 15

T centés.	α linéaire	γ coeff. de compr. d'après Grüneisen	γ coeff. de compr. d'après les Japonais Iokibé et Sakai	$c_p - c_v$ calculé d'après Grüneisen	$c_p - c_v$ calculé d'après Iokibé et Sakai
50	$16{,}11 \times 10^{-6}$	0,784	0,753	0,17	0,175
100	16,87 »	0,802	0,770	0,202	0,210
200	17,68 »	0,843	0,810	0,259	0,270
300	18,48 »	0,892	0,912	0,326	0,320
400	19,3 »	0,958	1,170	0,404	0,330
500	20,1 »	1,02	1,40	0,458	0,350

Calcul de γ du cuivre. — Les valeurs de γ ne sont pas connues expérimentalement pour tout l'intervalle $0 - 500^0$. Grüneisen [1] a mesuré le coefficient de compressibilité du cuivre entre -191^0 et 165^0 centésimaux. Un premier moyen de connaître γ consiste donc à extrapoler la courbe de Grüneisen au delà de 165^0. Les valeurs de γ que j'ai obtenues ainsi sont inscrites dans la troisième colonne du tableau 15. Pour diminuer l'incertitude qui peut peser sur ces extrapolations, on doit remarquer qu'entre 0 et 165^0, les points

[1] GRUNEISEN, *Annalen der Physik*, 33, 1910, p. 1264.

expérimentaux de Grüneisen satisfont à la relation approchée :

$\frac{\gamma}{\alpha} = 2{,}05$ (à 2 ou 3 o/o près).

J'ai essayé, d'autre part, d'arriver à la connaissance de γ pour le cuivre en utilisant le résultat d'expériences faites par les Japonais : Kei Iokibé et Sukeaki Sakai (1) pour la mesure

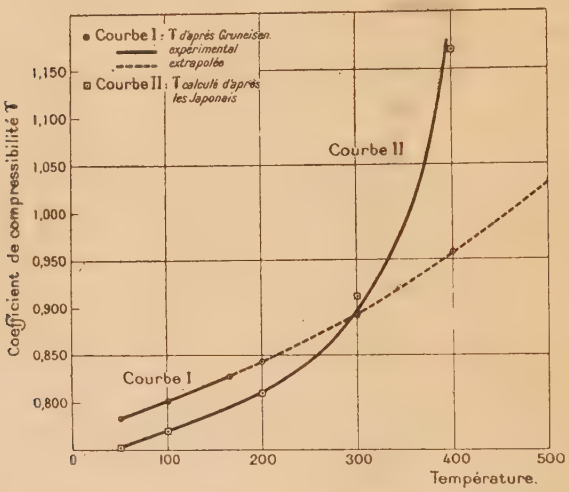


Fig. 20. — Coefficient de compressibilité du cuivre.

du module de rigidité $\mathfrak{N}$ entre la température ordinaire et 386° centésimaux.

On a en effet :

$$\mathfrak{N}\gamma = \frac{3(1 - 2\sigma)}{2(1 + \sigma)},$$

($\sigma = 0{,}35$ d'après Grüneisen à la température ordinaire) et :

$$\gamma = \frac{0{,}333}{\mathfrak{N}}.$$

(1) Kei Iokibé et Sukeaki Sakai, *Science reports of Tokohu University* First séries, vol. 10, décembre 1921.

La quatrième colonne du tableau 15 renferme les valeurs de γ ainsi calculées.

Les courbes 1 et 2 de la figure 20 donnent les variations de γ en fonction de la température d'après Grüneisen, d'une part, et d'après les Japonais d'autre part. On voit que les courbes diffèrent peu jusqu'à 300° et se séparent ensuite, les valeurs trouvées par les Japonais croissant plus vite que celles de Grüneisen.

On peut remarquer que les Japonais extrapolent au delà de 380° et admettent que le module $\mathfrak{M}$ tend vers 0 au point de fusion : ceci est vraisemblablement inexact car il existe encore, tout près de la température de fusion, des édifices cristallins.

Les valeurs du module, extrapolées par les Japonais, sont sans doute pour cette raison, inférieures aux valeurs réelles. Les valeurs de γ tirées du travail des Japonais au delà de 380° seraient par suite un peu supérieures aux valeurs réelles.

Si l'on calcule les $c_p - c_v$ soit à partir des γ de Grüneisen soit à partir des γ des Japonais, on constate une bonne concordance jusqu'à 300° puis, au delà, des écarts croissant avec la température (tableau 15)

Les valeurs du « terme croissant » déduits de ces deux systèmes de valeurs de $c_p - c_v$ concordent jusque vers 300° centésimaux ; au delà l'écart croissant atteint 1,4 o/o environ aux hautes températures.

L'extrapolation directe de la courbe des γ de Grüneisen me paraît cependant présenter plus de sécurité que le calcul indirect à partir des valeurs du module de rigidité $\mathfrak{M}$ des Japonais. C'est pourquoi je conserve pour calculer le « terme croissant » du cuivre (tableau 13), *c'est-à-dire celui du nickel*, les valeurs de γ tirées des mesures de Grüneisen. J'ai néanmoins tenu à signaler ici le parti intéressant que l'on peut tirer des mesures de Iokibé et Sakai.

On trouve dans le tableau 16, les valeurs du terme croissant du nickel aux températures de mesure des chaleurs spécifiques, déduites des valeurs du cuivre.

TABLEAU 16

Le terme « croissant » du Nickel aux températures de mesures des chaleurs spécifiques (tiré de la courbe du cuivre).

T centés.	Terme « croissant »	T centés.	Terme « croissant »	T centés.	Terme « croissant »
— 175	0	256,4	0,08	356,1	0,1225
0	0	281,5	0,086	362	0,126
+ 50	0	303	0,096	381	0,140
100	0,008	339	0,115	430,5	0,178
116	0,017	350	0,1205	460	0,207
200	0,061	352,2	0,1212		

CONCLUSION

Le terme « inconnu » du nickel.

J'ai calculé, dans le précédent chapitre, tous les termes de la chaleur spécifique correspondant à des formes d'énergie connues et aussi la correction dite du « terme croissant ».

J'atteins donc ici le dernier but que je m'étais proposé dans ce travail : déduire de mesures plus précises de la chaleur spécifique vraie du nickel et du calcul aussi exact que possible des termes « connus » la forme du terme « inconnu » du nickel.

Ce terme a pour expression :

$$\text{« Terme inconnu »} = \underset{\substack{\text{chaleur sp.}\\\text{atomique expe.}}}{c_p} + \underset{\substack{\text{correction}\\\text{quantique}}}{c_d} - \underset{\substack{\text{correction}\\\text{dilatation}}}{(c_p - c_v)} - \underset{\substack{\text{terme}\\\text{magnétique}}}{c_m} - \text{« terme croissant »} - 5{,}97.$$

On trouvera dans le tableau 17 les valeurs de ce terme « inconnu » calculées aux différentes températures des mesures. Il est représenté par la courbe V de la figure 19.

Sur cette courbe on voit que le terme « inconnu » croît d'une façon continue sinon régulière jusqu'au point de Curie au-dessus duquel il reste constant.

Pour tracer la courbe qui le représente j'ai réparti les points déduits des c_p expérimentaux de part et d'autre d'un tracé régulièrement ascendant jusqu'au point de Curie.

Tableau 17

T centésimale	$c_v + c_d - c_m$ — t. croiss. = 5,97 + t. inconnu	Terme « inconnu »
— 175	5,999	0,029
— 78	6,051	0,081
— 71	6,041	0,071
— 46	6,1251	0,1551
— 16,5	6,269	0,2998
+ 10	6,407	0,4375
+ 21	6,430	0,460
+ 50	6,367	0,397
+ 52,2	6,362	0,392
116	6,373	0,403
174	6,417	0,447
256,4	6,655	0,685
281,5	6,678	0,708
303	6,697	0,727
339	6,595	0,625
350	6,676	0,706
352,2	6,654	0,684
352,8	6,717	0,747
356,1	6,943	**0,973**
362	7,007	**1,037**
381	7,05	**1,08**
430,5	7,017	**1,05**
460	7,008	**1,038**

On peut se demander si ce tracé « régulier » représente bien la forme exacte du terme, et s'il ne faudrait pas au contraire suivre plus fidèlement la position réelle des points.

Il ne m'est pas possible actuellement de trancher cette incertitude : en effet, l'écart entre les points et le tracé régulier est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales sur la mesure de la chaleur spécifique (2 $^0/_0$ au maximum). Cet écart pourrait donc être dû à ces erreurs mais rien ne permet d'affirmer qu'il n'en est pas aussi indépendant.

S'il n'est pas possible d'expliquer encore parfaitement ce « terme inconnu » on peut cependant affirmer :

1° Le terme « inconnu » est d'origine magnétique, car il

correspond à l'établissement d'une chaleur spécifique qui s'ajoute pour le nickel, au-dessus du point de Curie, à la chaleur spécifique des métaux non magnétiques.

2° Le terme « inconnu » acquiert une valeur constante au delà du point de Curie et cette valeur est égale à celle qui correspond à *la force vive de 1 degré de liberté* (voir tableau 17) à quelques o/o près.

Ce fait remarquable a été mis en lumière pour la première fois par M. Weiss dans une communication récente à l'Académie des Sciences (1).

Dans l'intervalle de température où la chaleur spécifique du nickel acquiert ce terme « inconnu » magnétique correspondant à 1 degré de liberté, le nickel change de moment atomique en passant de 3 magnétons à 8 magnétons.

L'atome de nickel à 8 magnétons aurait donc une énergie cinétique plus grande que le nickel à 3 magnétons.

(1) P. Weiss, *C. R*, *loc. cit.*

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Etude de l'électrode en verre de Haber.

VU ET APPROUVÉ :
Strasbourg, le 9 juillet 1929.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
P. Th. MULLER.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Strasbourg, le 11 juillet 1929.
Le Recteur de l'Université de Strasbourg,
Chr. PFISTER.

LAVAL. — IMPRIMERIE BARNÉOUD.